Chem. 210 h-4

Xerokopieren aus kons
rischen Gründen nich
Nur im Lesesaal be

S-7

Chem 2104-4

<3662220333001 7 S

<3662220333001 7

Bayer. Staatsbibliothek

Chem. 210 R-4

Handwörterbuch

der

reinen und angewandten

CHEMIE.

H

Mit Königlich Württembergischem allergnädigstem Privilegium.

Handwörterbuch

der

reinen und angewandten

CHEMIE.

In Verbindung mit mehren Gelehrten

herausgegeben

von

Dr. J. Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler.

Redigirt

von

Dr. Hermann Kolbe.

Vierter Band.

Mit Kupfern und in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Braunschweig,
Verlag, Druck und Papier von Friedrich Vieweg und Sohn.

1849.

391. D

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS.

Bayerische Staatsbibliothek München

J.

Jalappenharz wird aus der Wurzel von *Convolvulus Purga Wenderoth* oder *Ipomoea Schiedeana Zucc.* dargestellt, indem man sie im zerkleinerten Zustande mit Alkohol digerirt, auspresst und die filtrirten Auszüge, nach Zusatz von etwa ein Viertel Wasser, der Destillation unterwirft, bis der Alkohol übergegangen ist. Das Harz findet sich in der rückständigen wässerigen Flüssigkeit als eine braune, weiche Masse vertheilt, welche sich bald zu Boden setzt, und wiederholt mit heifsem Wasser geknetet und gewaschen wird, bis dieses sich nicht mehr färbt, worauf man es durch Erwärmen im Wasserbade von dem anhängenden Wasser befreit. Das Auswaschen kann vermieden werden, wenn man die Wurzel vor der Behandlung mit Alkohol in heifsem Wasser quellen lässt, dann in Scheiben schneidet und diese so oft mit heifsem Wasser auszieht, als sich dasselbe noch färbt. Diese ausgezogenen Scheiben können dann leicht getrocknet und gepulvert, oder blofs ausgepresst und dann gleich mit Alkohol ausgezogen werden. Wenn man das Wurzelpulver über eine Schicht Thierkohle in den Verdrängungsapparat bringt oder bei der Digestion desselben mit Alkohol demselben gleich Kohle zusetzt, so erhält man wenig gefärbte Tincturen, die nach Entfernung des Alkohols ein fast farbloses Harz geben. Ohne diese Procedur ist das Jalappenharz auswendig schmutzig braungrau, im Bruche gelbbraun und wenig glänzend, undurchsichtig, spröde, schmeckt scharf und bitter, und riecht beim Erwärmen oder Reiben nach Jalappenwurzel. In Alkohol ist es leicht löslich. Aether löst etwa 0,3 davon auf. Nach dem Verdunsten desselben bleibt dieser Theil als eine dunkelbraune, schwer austrocknende Masse zurück, die, von Natron aufgelöst, von Schwefelsäure wieder gefällt wird. Der in Aether unlösliche Theil wird nach der Auflösung in Natron durch Schwefelsäure nicht niedergeschlagen. Das Jalappenharz ist leicht löslich in Essigäther und Essigsäure, unlöslich in fetten und flüchtigen Oelen. Das im Handel vorkommende Harz ist zuweilen verfälscht mit Colophonium, Guajak- und Lerchenschwammharz. Solche Verfälschungen lassen sich nachweisen durch Behandlung des Harzes mit Terpentinöl, welches die beigemengten Harze auflöst, das Jalappenharz aber zurücklässt. Das Guajakharz lässt sich auch durch die blaue Färbung erkennen, die der Auflösung in Alkohol durch einige Tropfen unterchlorigsaures Natron ertheilt wird. Reines Jalappenharz wird ferner durch concentrirte Schwefelsäure nach einigen Minuten unter schön rother Färbung aufgelöst. Später fällt aus der Auflösung eine braune Masse nieder. Beigemengte Harze bleiben hierbei ungelöst.

Unter dem Namen Jalappenstengel kommt eine etwas anders geformte Jalappenwurzel im Handel vor, die von *Convolvulus Orizabensis Schiedeana* abstammt und ein im Aeufsern dem echten Jalappenharz ganz ähnliches Harz giebt, welches auch die purgirende Eigenschaft desselben besitzt. Es unterscheidet sich aber dadurch, dass es ohne Rückstand in Aether löslich ist.

Kayser hat das chemische Verhalten des Jalappenharzes näher untersucht. Um ein ganz reines Product zu erhalten, verfuhr er folgendermaafsen: Die Wurzel wurde mit 80procentigem Alkohol ausgezogen, der Auszug mit Wasser gemischt und der Alkohol abdestillirt. Das ausgeschiedene Harz wurde mit Wasser ausgekocht, wieder in Alkohol gelöst, und die Lösung mit Thierkohle behandelt, bis sie weingelb geworden war. Dann wurde das Harz wieder mit Wasser gefällt und der nach Entfernung des Alkohols durch Destillation bleibende Rückstand mit Wasser mehrmals ausgekocht und im Wasserbade getrocknet. Es stellte eine schwach gelbliche, brüchige, nach Jalappenwurzel riechende Masse dar. Durch wiederholte Behandlung derselben mit siedendem Aether wurde daraus das darin Lösliche ausgezogen, das Unlösliche dann nochmals in Alkohol aufgelöst und mit Aether niedergeschlagen. So wurde ein farbloses, ganz durchsichtiges Harz gewonnen, welches als dünne, trockene Schicht auf einer Glasplatte kaum vom Glase zu unterscheiden war.

Es stellte, zerrieben, ein fast weifses Pulver dar, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Die Lösung reagirte schwach sauer. Der durch Wasser aus der Alkohollösung gebildete Niederschlag löst sich in Ammoniak und Essigsäure vollständig auf. Im compacten, trockenen Zustande ist das Harz erst beim Erwärmen in ätzenden und kohlensauren fixen Alkalien löslich. In concentrirtem Ammoniak löst es sich schon in der Kälte vollständig, durch Erhitzen kann das überschüssige Ammoniak verjagt und eine neutrale Verbindung dargestellt werden. Diese giebt nur mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag, nicht aber mit salpetersaurem Silber, neutralem essigsauren Blei, Chlorbaryum und schwefelsaurem Kupfer. Eine Verbindung des Harzes mit Kalk oder Baryt erhält man durch Kochen der ammoniakalischen Lösung mit Kalk oder Barythydrat, so lange sich Ammoniak entwickelt. Sie ist in Wasser und Alkohol gleich löslich; Säuren scheiden daraus kein Harz wieder ab. — Essigsäure löst das Harz leicht auf, concentrirte Salpetersäure desgleichen ohne Zersetzung, durch Ammoniak wieder fällbar; verdünnte Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein, in der Hitze zersetzt sie das Harz. Kalte verdünnte Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Einwirkung darauf, concentrirte löst es nach einigen Minuten unter schön carminrother Färbung auf, aber die Auflösung wird bald dunkler und scheidet nach einigen Stunden einen braunschwarzen, harzigen Körper ab. Auf Platinblech erhitzt schmilzt das Harz erst, verbreitet dabei einen eigenthümlichen Geruch und verbrennt mit heller rufsender Flamme und Hinterlassung einer schwammigen Kohle, die zuletzt ohne Rückstand verbrennt. Bei 150° schmilzt es zu einer hellgelben durchsichtigen Masse, ohne Wasser abzugeben.

Das bei 100° getrocknete, mit chromsaurem Blei verbrannte Harz besafs die Zusammensetzung: $C_{42}H_{35}O_{20}$.

Kayser nennt das Harz von seiner Färbung mit Schwefelsäure Rhodeoretin.

Die Ammoniakverbindung des Rhodeoretins, durch Auflösen des

Harzes in starkem Ammoniak und Erhitzen der Auflösung dargestellt, bis das überschüssige Ammoniak verjagt ist, stellt nach dem Abdampfen im Wasserbade eine bräunliche, harzartige, in Alkohol und Wasser leicht lösliche, geruchlose, bitter schmeckende Masse dar. Durch Doppelzersetzung mit essigsaurem Blei wurde daraus das Bleisalz dargestellt, welches nach dem Trocknen ein weifses Pulver bildet. Da das Rhodeoretin, einmal an Basen gebunden, durch Säuren nicht wieder als ein in Wasser unlösliches Harz niedergeschlagen wird, so muss mit demselben durch die Verbindung eine Veränderung vorgegangen sein. Kayser hat gezeigt, dass es hierbei die Elemente von 1 Aeq. Wasser aufnimmt; er hat diese neue Verbindung Hydrorhodeoretin genannt (s. d.).

Wird Rhodeoretin in absolutem Alkohol gelöst und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel, und auf Wasserzusatz scheidet sich eine ölartige, in Aether lösliche Flüssigkeitsschicht ab. Die ätherische Lösung, bis zur Entfernung aller Säure mit Wasser gewaschen, hinterlässt beim Verdunsten des Aethers eine dunkle, ölartige, angenehm riechende Flüssigkeit, die sich schwer, aber vollständig verflüchtigt, mit heller Flamme brennt; von kochender Kalilauge und kalter concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Kayser hat diesen Körper Rhodeoretinol genannt; er besitzt nach ihm die Zusammensetzung: $C_{20}H_{23}O_8$.

Die vom Rhodeoretinol abgeschiedene saure Flüssigkeit enthält Traubenzucker, den man mit allen seinen charakteristischen Reactionen daraus gewinnt, indem man die freie Säure mit kohlensaurem Bleioxyd entfernt, die abfiltrirte Flüssigkeit abdampft und den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht. Beim Verdunsten desselben bleibt der Traubenzucker zurück.

Das Hydrorhodeoretin, auf gleiche Weise mit Salzsäure behandelt, wurde ebenfalls zersetzt in Traubenzucker und eine bräunliche, wachsartige Substanz.

Der andere Bestandtheil des Jalappenharzes ist das in Aether lösliche Weichharz. Es scheidet sich, nach Kayser, beim Verdunsten des ätherischen Auszugs des Jalappenharzes als eine bräunlich gelbe, flüssige Masse ab, welche, durch zweimaliges Auflösen in Alkohol und Abscheiden mit Wasser gereinigt, ziemlich stark sauer reagirt, auf Papier einen Fettfleck verursacht, stark nach Jalappenwurzel riecht, kratzend schmeckt, in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure, selbst in der Wärme unlöslich ist, löslich dagegen in Kali- und Natronlauge, und daraus durch Salzsäure wieder unverändert abgeschieden wird. Aus der alkoholischen Lösung wird sie durch essigsaures Blei mit gelber Farbe gefällt, krystallisirt weder aus der alkoholischen noch aus der ätherischen Lösung, giebt aber, mit Wasser in Berührung, nach längerer Zeit ein Haufwerk von prismatischen Krystallen.

Auch das Harz der sogenannten Jalappenstengel von *Convolvulus Orizabensis* ist von Kayser untersucht. Er zog die Wurzeln mit Alkohol aus, fällte und wusch mit heifsem Wasser, löste wieder in Alkohol, entfärbte mit Thierkohle und fällte abermals mit Wasser; er erhielt so nach dem Austrocknen ein fast weifses, geruch- und geschmackloses, leicht zu pulverndes, in Alkohol und Aether völlig lösliches Harz. Es wird auch von ätzenden und kohlensauren Alkalien vollständig gelöst und durch Salzsäure wieder abgeschieden. Gegen concentrirte Schwefelsäure und beim Erhitzen auf Platinblech verhält es sich wie das Jalappenharz.

Kayser fand das bei 100° getrocknete Harz nach der Formel $C_{42}H_{34}O_{18}$ zusammengesetzt und hat es Pararhodeoretin genannt.

Die Jalappenwurzel enthält aufser dem durch Alkohol ausziehbaren Harze noch eine Menge in Wasser löslicher Stoffe, unter diesen Gummi, Stärke, Zucker, Firniss und Salze. Widnmann erhielt aus einer in München cultivirten Wurzel auch Mannit. *Wp.*

Jalappin. Buchner und Herberger glaubten bei ihrer Untersuchung des Jalappenharzes eine basische Substanz gefunden zu haben, in demselben gebunden an eine Harzsäure. Die erstere nannten sie Jalappin. Sie ist nichts anderes, als der in Aether unlösliche Theil des Jalappenharzes und identisch mit Kayser's Rhodeoretin. Buchner und Herberger schreiben ihr basische Eigenschaften zu, weil sie sich in Säuren löst, aber dasselbe finden wir bei mehreren Harzen, ohne dass sie deshalb zu den organischen Basen gerechnet werden dürfen. *Wp.*

Jamaicin, ein von Hüttenschmidt in der Jamaikanischen Wurmrinde (von *Geoffroga Jamaicensis Murr.*, *G. inermis Wright*) entdeckter Bitterstoff, den man erhält, indem man das geistige Extract der Rinde mit Wasser auszieht, den Auszug mit Bleiessig fällt, die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und darauf abdampft. Der Jamaicin krystallisirt alsdann heraus.

Es bildet bräunlich gelbe, dem Berberin ähnliche, quadratische Tafeln von bitterem Geschmack. Sie sind geruchlos, luftbeständig, schmelzen in der Hitze, späterhin unter Ausstofsung ammoniakalischer Dämpfe sich zersetzend, lösen sich in Wasser, weniger leicht in Alkohol, und reagiren neutral. Die wässerige Auflösung wird von Gerbstoff, Sublimat und Schwefelcyankalium gelb, von salpetersaurem Silber, schwefelsaurem Kupferoxyd und Eisenchlorür graugelb oder braun niedergeschlagen; Eisenchlorid bewirkt eine dunkel graubraune Färbung, nach einiger Zeit scheiden sich blassgelbe Krystalle ab. Mit Schwefelsäure und Oxalsäure giebt das Jamaicin krystallisirte Verbindungen. *Wp.*

Jamesonit. Nach H. Rose's Analyse besteht dies Mineral aus 40,75 Blei, 34,40 Antimon, 22,15 Schwefel, 2,30 Eisen und 0,13 Kupfer, welche Zusammensetzung der Formel $3\,PbS\,.\,2\,Sb_2S_3$ nahe kommt. Der Jamesonit gehört hiernach zu einer Gruppe von Mineralien, deren chemische Verschiedenheit nur durch die verschiedenen Coefficienten von PbS nur Sb_2S_3 bedingt wird. Diese Mineralien sind:

Zinkenit	$= PbS\,.\,Sb_2S_3$
Federerz	$= 2\,PbS\,.\,Sb_2S_3$
Boulangerit	$= 3\,PbS\,.\,Sb_2S_3$
Jamesonit	$= 3\,PbS\,.\,2\,Sb_2S_3$
Plagionit	$= 4\,PbS\,.\,3\,Sb_2S_3$
Geokronit	$= 5\,PbS\,.\,Sb_2S_3$
Kilbrikenit	$= 6\,PbS\,.\,Sb_2S_3$

Auch der Steinmannit dürfte dieser Gruppe beizuzählen seyn. — Vor dem Löthrohre auf Kohle behandelt, schmilzt der Jamesonit unter Entwickelung von Antimonrauch. In einer offenen Röhre geröstet, bildet sich ein weifser Beschlag, der aus flüchtigem Antimonoxyd und nicht flüchtigem antimonigsauren Bleioxyd besteht. In erhitzter Chlorwasser-

stoffsäure löst er sich unter Abscheidung von Chlorblei. — Er krystallisirt in geraden rhombischen Säulen von 102° 20′. Härte: zwischen Gyps und Kalkspath. Stahlgraue Farbe. Specif. Gew. = 5,56 — 5,80. — Die vorzüglichsten Fundorte des Jamesonit sind Calston in Cornwall und Valentia d'Alcantara in Estremadura. *Th. S.*

James' Pulver, *James' Powder*, *Pulvis Jacobi*, ein Präparat, welches von Dr. James lange als Geheimmittel bereitet wurde, und welches jetzt noch in England sehr in Gebrauch ist. Es wird dadurch bereitet, dass man gleiche Theile Schwefelantimon und geraspeltes Hirschhorn auf der Sohle eines gut ziehenden Flammenofens so lange unter Umrühren erhitzt, bis das Gemenge eine gelblich weifse Farbe angenommen hat und dann pulvert. Berzelius fand eine Portion James-Pulver zusammengesetzt aus nahe $^2/_3$ antimoniger Säure, $^1/_3$ Knochenerde, welche aber mit Säuren keine Kohlensäure mehr entwickelte, und etwa 1 Proc. in Wasser auflöslicher antimonigsaurer Kalkerde. Uebrigens sind diese Verhältnisse wohl nicht constant: Chenvix fand 44 Proc., Pearson 56 Proc. antimoniger Säure. Van Mons, welcher ein Gemenge von Hirschhorn und Schwefelantimon in Tiegeln glühte, bemerkte dabei die Bildung von Schwefelkohlenstoff.

Es giebt noch andere Vorschriften zur Bereitung des James-Pulvers. Nach der einen sollen gleiche Theile Knochenasche und Schwefelantimon zusammen weifs gebrannt werden, nach der andern werden 2 Th. Schwefelantimon, 1 Th. calcinirte Knochen und 4 Th. Salpeter mit einander verpufft. Im letztern Falle erhält man ein Gemenge von *Antimonium diaphoreticum*, schwefelsaurem Kali, phosphorsaurer und etwas schwefelsaurer Kalkerde. *Wp.*

Japanholz s. Rothholz.

Japanwachs s. Wachs.

Japonsäure. Zersetzungsproduct der Catechusäure durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft bei Gegenwart von freiem Alkali. Von Svanberg untersucht und mit diesem Namen (abgeleitet von *terra japonica*, einer älteren Benennung für Catechu) belegt, von Berzelius Catechuminsäure genannt. Sie bildet sich, wenn Catechusäure in einer mäfsig starken Lauge von kaustischem Kali aufgelöst, und diese Lösung einige Tage der Luft ausgesetzt wird, bis sie eine schwarzbraune Farbe angenommen hat. Vermischt man die Flüssigkeit dann mit Salzsäure in geringem Ueberschuss, so wird die Japonsäure gefällt. Sie bildet einen voluminösen flockigen Niederschlag von schwarzbrauner Farbe und nach dem Auswaschen und Trocknen eine schwarze, glänzende und rissige Masse, ohne Geruch und Geschmack; durch Erhitzen wird sie zersetzt, und giebt ein saures Wasser, in welchem Brenzcatechusäure enthalten ist. Im feuchten Zustande röthet sie Lackmus und ist in geringer Menge in Wasser löslich, durch Trocknen geht diese Löslichkeit fast ganz verloren. In Alkohol ist sie unlöslich. Mit den Alkalien bildet sie dunkelbraune Lösungen, die zu pechähnlichen Massen eintrocknen, und aus denen die Säure durch Essigsäure nicht gefällt wird. Eine bestimmt zusammengesetzte Verbindung mit Kali, die wahrscheinlich ein saures Salz ist, wird erhalten, wenn die Auflösung der Japonsäure in Kali mit Essigsäure übersättigt,

die Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt wird, welcher das essigsaure Kali daraus auszieht. Das japonsaure Kali, welches dabei zurückbleibt, ist in Wasser mit schwarzer Farbe löslich. Wird Japonsäure in überschüssigem Kali gelöst, und die Flüssigkeit mit Alkohol gemischt, so wird ein anderes, wahrscheinlich mehr Base enthaltendes Kalisalz niedergeschlagen. Die Auflösung des Kalisalzes giebt mit den Salzen der Erden und Metalloxyde schwarze oder dunkelgefärbte Niederschläge. Nach Svanberg, welcher die freie Japonsäure und ihre Verbindung mit Silberoxyd analysirte, hat dieselbe in Verbindung mit Basen die Zusammensetzung $C_{12}\ H_4\ O_4$ und enthält im freien Zustande aufserdem 1 At. Wasser (vergl. auch d. Art. Rubinsäure). *Schn.*

Jasminöl und -campher. Die Jasminblumen (*Jasminum offic.*) enthalten ein sehr wohlriechendes Oel, aber nur in sehr geringer Menge. Man gewinnt es daher ähnlich, wie häufig das Rosenöl durch Ausziehen der frischen Blumen mit fettem Oel. Das reine ätherische Oel ist gelblich, setzt bei der Abkühlung bis + 6° weifse, krystallinische Blättchen eines fast geruchlosen, dem Campher ähnlich schmeckenden Stearoptens ab, welches bei 12,5° C. schmilzt, leichter als Wasser ist, sich sehr wenig darin löst, auch in Essigsäure unlöslich ist, aber von Oelen, Aether und Alkohol leicht aufgelöst wird. Kalium oxydirt sich darin nicht. Salpetersäure löst es leicht auf, Schwefel- und Salzsäure nur unvollständig. Jod erwärmt sich damit schwach und bildet eine rothe, bald grün werdende Verbindung. *V.*

Jaspis s. Quarz.

Jatrochemie heifst die Chemie in Anwendung auf Medicin.

Jatrophaöl s. Crotonöl unter Fette, Bd. III. S. 99.

Jatrophasäure s. Crotonsäure.

Javellische Lauge s. Bleichflüssigkeit, Bd. I. S. 862.

Ichthyocholin. Mit diesem Namen bezeichnet Berzelius einen von Gmelin entdeckten krystallinischen Körper, welchen derselbe aus dem beim Verdampfen der Galle verschiedener Fische (Cyprinusarten) erhaltenen, verworren krystallisirten Rückstande dadurch abschied, dass er die Auflösung desselben in Wasser mit Kalilauge fällte, die gebildete coagulirte Masse mit kalihaltigem Wasser auswusch, darauf auspresste und in Alkohol auflöste, welcher dann beim freiwilligen Verdunsten das Ichthyocholin als eine farblose krystallinische Substanz von süfslichem, hintennach äufserst bitterem Geschmack hinterlässt. Es ist im Wasser und Alkohol leicht löslich, leicht krystallisirbar, in Aether unlöslich. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Kali (nicht durch Ammoniak), so wie durch Säuren (die es aber im Uebermaafs wieder lösen) und durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt. *H. K.*

Ichthyocolla, syn. mit Hausenblase.

Ichthyophthalm, syn. mit Apophyllit.

Icicaharz ist von Scribe[1]) ein Harz genannt, welches von einer in Guinea wachsenden Icica-Species herrühren soll. Es ist ein sprödes hellgelbes Harz von schwachem angenehmen Geruch, in 15 Th. siedendem und 50 Th. kaltem Alkohol löslich. Scribe schied daraus drei verschiedene Harze ab; das eine derselben, welches aus der heifsen gesättigten Lösung zuerst krystallisirt, von ihm Brean genannt, besitzt die Zusammensetzung des Cholesterins $= C_{80}H_{67}O_3$. Es bildet weifse, geschmacklose krystallinische Nadeln, ist unlöslich im Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol, reagirt neutral. Es schmilzt bei 157^0 und stellt nach dem Erkalten eine amorphe bernsteinartige Masse dar. Bei der trockenen Destillation bildet sich aufser empyreumatischen Oelen eine flüchtige, feste amorphe Substanz, welche sich im Halse der Retorte absetzt, nur eine geringe Menge Kohle bleibt zurück. Es wird von Schwefelsäure mit rother Farbe gelöst und daraus durch Wasser unverändert gefällt. Salpetersäure zersetzt es unter Entbindung satpetrigsaurer Dämpfe in einen gelben, im Uebermaafs von Salpetersäure löslichen Körper, der sich auf Zusatz von Wasser niederschlägt.

Aus der alkoholischen Mutterlauge, woraus sich das Brean abgesetzt hat, erhält man durch Verdunstung neue Krystallisationen, zuerst ein Gemenge von Brean mit einem anderen Harze, welches Icican genannt ist, hernach reines Icican. Letzteres wurde der Formel $C_{160}H_{137}O_9$ entsprechend zusammengesetzt gefunden. Seine gröfsere Löslichkeit in Alkohol ausgenommen, besitzt es alle Eigenschaften des Breans.

Ein drittes unkrystallinisches Harz von der Zusammensetzung des Colophons blieb beim Verdampfen der letzten Mutterlauge zurück, nachdem sich alles Icican daraus abgeschieden hatte. *H. K.*

Idiotypie nennt Wackenroder die von ihm beobachtete, unter gewissen Bedingungen eintretende Gleichförmigkeit in der besonderen Gestaltung mancher unkrystallinischer organischer Körper (vergl. Journal für prakt. Chemie Bd. 24. S. 18 ff.). *H. K.*

Idocras s. Vesuvian.

Idrialin ist der wesentliche Bestandtheil des Idrialits (s. dieses), woraus es zuerst von Hacquet[2]) durch Sublimation erhalten wurde; es wurde von Dumas[3]) und von Schrötter[4]) als ein Kohlenwasserstoff näher beschrieben; Bödeker[5]) fand später, dass es auch Sauerstoff enthält.

Formel: $C_{42}H_{14}O$.

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. 3ième sér. T. XIII. p. 166.

[2]) Hacquet, Oryctographia carniolica 1777.

[3]) Annal. de Chim. et de Phys. 50, 182.

[4]) Baumgartner, Zeitschrift für Physik 3, 245 und 4, 5. Die von Schrötter gegebene procentische Zusammensetzung des Idrialins stützt sich nicht auf Analysen des reinen Idrialins, sondern des natürlichen unreinen Idrialits.

[5]) Wöhler und Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. 52, 100.

Die Darstellung des Idrialins aus dem natürlichen Idrialit geschieht am besten durch Auskochen des zerkleinerten Minerals mit Terpentinöl, wo möglich unter erhöhtem Drucke; aus der siedend heifs filtrirten Lösung setzt sich beim Erkalten gelblich gefärbtes krystallinisches Idrialin ab, was durch Auflösen in einem siedenden Gemische von starkem Weingeist und Terpentinöl, unter Zusatz von etwas Thierkohle, umkrystallisirt wird, worauf man es durch Digestion mit Weingeist von anhängendem Terpentinöl reinigt. Man kann das Idrialin auch durch directe Sublimation des Idrialits in einem Strome von Kohlensäure gewinnen; dabei wird jedoch der gröfste Theil zersetzt, auch muss das so erhaltene, um es von beigemengtem Quecksilber zu befreien, umkrystallisirt werden.

Das reine Idrialin bildet farblose, perlglänzende, lockere Massen, unter dem Mikroskop als ein Haufwerk äufserst zarter rhombischer Tafeln zu erkennen, die aber, meistens zu Zwillingen verwachsen, als rectanguläre Tafeln erscheinen, welche an ihren beiden schmäleren Seiten einspringende Winkel zeigen. Es ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Essigsäure, Aether und Weingeist, reichlicher wird es von siedendem Aceton und von Terpentinöl aufgelöst, am besten von Kreosot, Olivenöl und ähnlichen Flüssigkeiten mit sehr hohem Siedepunkte. Bei 250—300° schmilzt es, wird dabei jedoch gröfstentheils zersetzt, indem ölbildendes Gas entweicht (Schrötter), nur wenig, etwa $\frac{1}{10}$, sublimirt unzersetzt; dies geschieht sowohl in einem Strome von Kohlensäure, wie auch im luftleeren Raume; theerartige Destillationsproducte treten dabei nie auf. Das sublimirte Idrialin stellt weifse, sehr lockere Massen dar aus wollig verwebten, äufserst zarten Blättchen, die ein sehr starkes Lichtbrechungsvermögen zeigen.

Durch Einwirkung von Chlor entsteht aus dem Idrialin eine Verbindung, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit schöner Purpurfarbe auflöst. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Idrialin nach längerem Kochen zum gröfsten Theil in ein rothes Pulver, wobei rothe Dämpfe von salpetriger Säure entweichen (s. Idrialinsalpetersäure). Concentrirte Schwefelsäure wird in mäfsiger Wärme schon durch höchst geringe Mengen von Idrialin schön indigblau gefärbt, indem sich Idrialinschwefelsäure bildet. *Bd.*

Idrialinsalpetersäure wird nach Laurent [1]) durch längeres Kochen des Idrialins mit concentrirter Salpetersäure und Auskochen des schweren rothen Rückstandes mit Alkohol erhalten. Die zurückbleibende, in Wasser und Aether unlösliche, in Alkohol kaum etwas lösliche Verbindung besitzt weder Geruch noch Geschmack. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit rothbrauner Farbe; in einem Glasrohr erhitzt, verpufft sie mit Feuererscheinung. In weingeistiger Kalilösung ist sie nicht vollständig löslich, was eine Beimengung eines anderen Productes anzudeuten scheint. Betrachtet man die Substanz als Trinitroidrialin, so entspricht seiner Zusammensetzung die Formel: $C_{42}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\3NO_4\end{matrix}\right\}O$. *Bd.*

Idrialinschwefelsäure nennt Schrötter die durch Auflösen von Idrialin in concentrirter Schwefelsäure bei mäfsiger Wärme

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. 66, 143.

entstehende gepaarte Säure, ihre Zusammensetzung ist unbekannt. Das Kalisalz bildet sehr schön silberglänzende hemiprismatische Krystalle. *Bd.*

Idrialit (Schrötter) findet sich in dünnen Schichten eingelagert in dem Schiefer, welcher das Hangende und Liegende der Idrianer Quecksilbererzgänge ausmacht; begleitet dort oft den Zinnober, verwächst auch mit demselben innig und bildet dann das Quecksilberlebererz. In reinen Stücken graulich schwarz, ins Bräunlichschwarze, und bei zunehmendem Zinnober braunroth. Vollkommen undurchsichtig. Milde, etwas fettig anzufühlen. Härte 1,2 — 1,4. Dichte 1,4 — 1,6. An der Lichtflamme entzündlich — daher in Idria der Trivialname Branderz —. Beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläschen auf 250 — 300° schmilzt es, und bedeckt sich gleichzeitig mit feinen irisirenden Blättchen von Idrialin. Die Hauptmasse des reineren Idrialits ist das Idrialin; es enthält ferner aufser einer wechselnden Menge von Zinnober meistens 1—3 Proc. Gyps, Schwefelkies, Kieselsäure und Thonerde. *Bd.*

Idryl. Bei einem früheren Verfahren der Quecksilbergewinnung in Idria setzte sich an den kälteren Wänden der Räume, in denen die idrialinhaltigen Quecksilberlebererze bei Abschluss der Luft im Grofsen destillirt wurden, eine fettig schmierige, braunschwarze Masse ab, die dort Stupp heifst. Hieraus stellte Bödeker [1]) das Idryl auf folgende Weise dar: Die Masse wird mit 80 Proc. Alkohol ausgekocht. Die siedend heifs filtrirte Lösung setzt sehr bald eine geringe Menge hellgelber Blättchen ab, nach deren Beseitigung man den Alkohol abdestillirt. Die dabei zurückbleibende braunschwarze Masse wird dann mit Essigsäure wiederholt ausgekocht, worauf sich aus den kochend filtrirten Lösungen beim Erkalten das Idryl in hellgelben, äufserst feinen krystallinischen Massen abscheidet; diese werden zuerst mit kalter Essigsäure, dann mit Wasser abgewaschen, ausgepresst und getrocknet, darauf wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Formel: C_3H oder $C_{42}H_{14}$. Die Beziehung, worin das Idryl offenbar zum Idrialin steht, lässt die letztere Formel als die wahrscheinliche erscheinen.

Zusammensetzung (Bödeker):

42 Aeq.	Kohlenstoff . . .	94,46
14 »	Wasserstoff . . .	5,57
		100,03.

Das Idryl, auf die obige Weise bereitet, stellt ein sehr lockeres Aggregat von feinen, farblosen, rhombischen Blättchen dar, die, in Masse gesehen, einen blass grünlich gelben Schimmer zeigen, aber zusammengedrückt oder zerrieben weifs erscheinen. Aus einer langsam verdunstenden alkoholischen Lösung scheidet es sich in feinen Dendriten aus. Es schmilzt bei + 86° C. und erstarrt bei + 79° C. zu einer concentrisch strahligen, fast farblosen Masse. Weiter erhitzt verflüchtigt es sich leicht und unzersetzt in äufserst zarten, sehr schön irisirenden Blättchen. Auf der Zunge erregt es ein schwaches Brennen. Sein eigenthümlicher Geruch erinnert an Rufs und zugleich an Naphthalin.

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 52, S. 100.

Alkohol, Aether und Terpentinöl lösen in der Kälte wenig, im Sieden aber so viel Idryl auf, dass die gesättigten Lösungen beim Erkalten ganz erstarren. Essigsäure löst weniger davon auf. Alle diese farblosen Lösungen zeigen einen schönen blauen Schiller. In Wasser ist es nicht merklich löslich. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit schon in der Kälte goldgelb und löst es bei 100⁰ sehr reichlich zu einer grünlich gelben Flüssigkeit, die sich beim Verdünnen mit Wasser nicht trübt. Durch Neutralisation dieser verdünnten sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd erhält man — nach Abscheidung der unlöslichen schwefelsauren Salze — beim Verdampfen leicht lösliche, gummiartig eintrocknende Salze von Baryt oder Bleioxyd mit einer gepaarten Schwefelsäure. *Bd.*

Jeffersonit, gefunden in den Franklin' Eisengruben in Neu Jersey, ist, wie Froost und Andere dargethan, gemeiner Augit (s. Bd. I. S. 206). *V.*

Jervin, organische Pflanzenbase, von E. Simon aus der Wurzel von *Veratrum album* dargestellt.

Formel des geschmolzenen Jervins: $C_{60}H_{45}N_2O_5$ (Will).

Es wird, nach Simon, mit Veratrin gemengt, erhalten, indem man den Alkoholextract der Wurzel mehrere Male mit salzsäurehaltigem Wasser auszieht, und die saure Lösung mit reinem, schwefelsäurefreiem, kohlensauren Natron fällt. Der Niederschlag, ein Gemenge von Jervin und Veratrin, wird mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst, darauf durch Thierkohle entfärbt und der gröſste Theil des Alkohols abdestillirt. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche durch Auspressen, abermaliges Anfeuchten mit Alkohol und noch einmal wiederholtem Auspressen von dem in Alkohol löslicheren, nicht krystallisirenden Veratrin getrennt werden kann, so dass fast reines Jervin zurückbleibt. Um aus den ausgepressten Alkohollösungen, welche noch reich an Jervin sind, letzteres zu gewinnen, werden sie gemeinschaftlich zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Beim Erkalten der abfiltrirten Lösung schlägt sich schwefelsaures Jervin nieder, während das Veratrinsalz aufgelöst bleibt. — Durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit kohlensaurem Natron, Auflösen der gefällten Base in siedendem Alkohol und Umkrystallisiren, erhält man das Jervin rein.

Es bildet weiſse, im Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Krystalle, welche beim Erhitzen unter Ausgabe von Wasser zu einer ölartigen Flüssigkeit schmelzen, die 190⁰ ohne Veränderung verträgt, aber bei 200⁰ anfängt braun zu werden und sich zu zersetzen. Das krystallisirte Jervin enthält 4 Aeq. Krystallwasser, die schon bei 100⁰ fortgehen. An offener Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit leuchtender ruſsender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Die Salze des Jervins sind wenig gekannt. Es löst sich leicht in Essigsäure auf und wird daraus durch die Alkalien wieder gefällt; mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bildet es dagegen in Wasser schwerlösliche Verbindungen, die sich beim Vermischen des essigsauren Salzes mit diesen Säuren gleich wie mit Ammoniak in voluminösen Flocken niederschlagen. Sie sind in Alkohol löslich. Beim Vermischen des essigsauren Salzes mit einer sauren Platinchloridlösung fällt ein Pla-

tindoppelsalz in gelben Flocken nieder von der Zusammensetzung: $C_{60}H_{45}N_2O_5$, $HCl + PlCl_2$ (Will), welches sich ohne Zersetzung auswaschen lässt. *H. K.*

Igasursäure — eine in den Krähenaugen (den Samen von *Strychnos nux vomica*) und den Ignatiusbohnen (von *Strychnos Ignatii*) aufgefundene und für eigenthümlich gehaltene organische Säure, die aber nach späteren Untersuchungen nichts anderes als Milchsäure ist. *Schn.*

Ikodekatessaryl, -oxyd, -chlorür s. **Dekahexyl**, Bd. II. S. 514.

Ilicin, ein von Deschamps aus den Blättern der Stechpalme (*Ilex aquifolium*) dargestellter krystallisirter Stoff. Das Decoct der Blätter wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, die filtrirte Lösung im Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht. Den gröfsten Theil des Alkohols destillirt man ab und lässt durch freiwillige Verdunstung krystallisiren. Das Ilicin schiefst in braungelben, durchscheinenden Krystallen an, die von anhängendem essigsauren Kali leicht feucht werden. Es schmeckt bitter, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether. *Wp.*

Illipeöl wird mit Galambutter (s. Fette, S. 107, Bd. III.) häufig verwechselt, soll aber von einer anderen Species desselben Baumes herrühren. *V.*

Ilmenit s. **Titaneisen**.

Ilmenium. Mit diesem Namen hat Hermann in Moskau ein vermeintlich neues Metall belegt, dessen Vorkommen er in einem Minerale vom Ilmengebirge (Ytteroilmenit) nachgewiesen zu haben glaubt. H. Rose's Untersuchungen über diesen Gegenstand stellen jedoch die Existenz dieses Metalles in starken Zweifel, und es gewinnt einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, dass das sogenannte Ilmenium mit einem durch etwas Wolfram und Pelopium verunreinigten Niobium identisch ist. Bevor nicht gegen diese, durch mehrfache Thatsachen unterstützte Ansicht H. Rose's triftigere Einwendungen als bisher erhoben werden können, dürfte es zu gewagt seyn, dem Ilmenium einen Platz unter den tellurischen Elementen einzuräumen. Man sehe hierüber folgende Abhandlungen: Hermann, über Ilmenium, ein neues Metall und einige seiner Verbindungen; Erdm. u. March. Journ. Bd. 38, S. 109 u. Bd. 40, S. 457. H. Rose, über die Zusammensetzung des Uranotantals und des Columbits vom Ilmengebirge in Sibirien; Pogg. Ann. Bd. 71, S. 157. Hermann, Bemerkungen zu H. Rose's Urtheil über das Ilmenium; Erdm. u. March. Journ. Bd. 42, S. 129. H. Rose, über das Ilmenium; Pogg. Annal. Bd. 73, S. 449. Hermann, über Ytteroilmenit und Samarskit oder Uranotantal; Erdm. u. March. Journ. Bd. 44, S. 216. *Th. S.*

Ilmensäure. Nach H. Rose eine durch etwas Wolframsäure und Pelopsäure verunreinigte Niobsäure. S. **Ilmenium**. *Th. S.*

Ilvait s. **Lievrit**.

Imabenzil, Imabenzoyl s. **Benzil**, Verwandlung durch Ammoniak (Supplement).

Imabibromisatin, Imachlorisatin, Imasatin, Imasatinsäure, Imesatin ff. s. **Isatinamide**.

Imperatorin, ein von **Osann** in der Meisterwurzel (*Imperatoria Ostruthium*) entdeckter, krystallisirbarer, harzartiger Körper. Er soll erhalten werden, indem man den mit Aether bereiteten Auszug der Wurzel destillirt, bis der gröfste Theil des Aethers übergegangen ist, und dann durch freiwillige Verdunstung krystallisiren lässt. Die Krystalle sind eingehüllt in eine Mutterlauge von fettem Oel. Man giefst ab, presst die Krystalle zwischen Löschpapier, behandelt sie darauf mit verdünnter Kalilauge, wäscht mit Weingeist und Wasser und löst sie endlich in kochendem Alkohol von 80 Procent, bei dessen Erkalten das Imperatorin in geschobenen vierseitigen, ungefärbten, durchsichtigen Krystallen anschiefst. Es schmeckt sehr scharf pfefferartig, ist geruchlos, enthält aber zuweilen etwas flüchtiges Oel, wovon es durch vorsichtiges Schmelzen bei 75° befreit werden kann. Es erstarrt dann wieder zu einer strahligen Masse von 1,192 specif. Gewicht. Bei stärkerem Erhitzen stöfst es scharfe Dämpfe aus, verbrennt ohne Rückstand und Ammoniakentwickelung. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen, sowie in Kalilauge, aus welcher Säuren dasselbe unverändert wieder ausfällen, wenig löslich in Ammoniak; in Schwefelsäure mit bräunlich rother Farbe löslich, durch Wasser unverändert fällbar; von Salpetersäure wird es mit gelber Farbe gelöst und fällt bei Verdünnung schön orangegelb nieder. Mit Jod geht es eine bräunlich-rothe Verbindung ein, die aber schon in gelinder Wärme mit gänzlicher Austreibung des Jods zersetzt wird.

Döbereiner's Analyse des Imperatorins gab die Zusammensetzung: $C_{24}H_{12}O_5$. Er macht auf eine Beziehung dieser Formel zu der des Piperins aufmerksam. Wenn nämlich letzteres aus $C_{40}H_{24}NO_8$, bestehe, so könne man das Imperatorin als Piperin minus Ammoniak betrachten $= C_{40}H_{21}O_8$, was freilich mit der Analyse nicht übereinstimmt.

Wp.

Imponderabilien, *imponderable*, auch ätherische Stoffe; unwägbare Stoffe als Gegensatz zu den Körpern, oder wägbaren Stoffen, nennt man die hypothetisch angenommenen materiellen Grundlagen der Wärme, des Lichtes, der Elektricität und des Magnetismus. Daher die Ausdrücke: Wärmestoff, Lichtstoff; magnetische und elektrische Materie. Man schreibt den Imponderabilien aufser der negativen Eigenschaft der Unwägbarkeit, auch die der Unsichtbarkeit und Unverschliefsbarkeit in Gefäfsen zu; ferner eine vollkommene Beweglichkeit ihrer Theile und den höchsten Grad der Flüchtigkeit und Elasticität.

Näheres in den Artikeln: **Wärme, Licht, Elektricität** und **Magnetismus**. *B.*

Indelibrom s. **Isatinamide**.

Inden (**Berz**): $C_{16}H_5N$, Hypothetisches Radikal des Isatins, Indigblau etc.

Indenoxyd (Berz.), syn. mit **Isatin**.

Indenoxydul (Berz.), syn. mit **Indigblau**.

Indenoxydul-chlorige Säure (Berz.), syn. mit **Chlorisatinsäure**.

Indianit. Nach Laugier besteht dies Mineral aus 42,0—43,0 Kieselerde, 34,0—34,5 Thonerde, 15,0—15,6 Kalkerde, 3,35—2,6 Natron, 3,20—1,0 Eisenoxyd und 1,0 Wasser. Sowohl aus dieser Zusammensetzung wie aus der Krystallgestalt des Indianit scheint hervorzugehen, dass derselbe nichts als ein Anorthit ist; von dem gewöhnlichen (vesuvischen) Anorthit nur etwa durch die etwas abweichende Beschaffenheit des Gliedes RO verschieden. Findet sich zu Karnatik in Ostindien.

Th. S.

Indig s. **Indigo**.

Indig, schwefelsaurer } s. **Indigsolution**.
Indig, süfser } s. **Indigsolution**.

Indigbitter, syn. mit **Pikrinsalpetersäure**, s. **Trinitrophenylsäure** unter Phenylsäure.

Indigblau (**Indenoxydul**). Es macht den Hauptbestandtheil des rohen Indigo aus. Formel: $C_{16}\,H_5\,NO_2$.

Zusammensetzung:

16 Aeq.	Kohlenstoff . .	1200,0 . . .	73,28
5 »	Wasserstoff . .	62,5 . . .	3,82
1 »	Stickstoff . . .	175,0 . . .	10,69
2 »	Sauerstoff . . .	200,0 . . .	12,21
		1637,5 . . .	100,00.

Nachdem feingepulverter, roher Indigo mit verdünnten Säuren und Alkalien, sowie mit Alkohol behandelt worden ist, und hierdurch Indigleim, Indigbraun und Indigroth entfernt worden sind, besteht der Rückstand hauptsächlich aus Indigblau, welches nur noch mit Sand und etwas von den Stoffen vermengt ist, welche durch die angeführten Lösungsmittel nicht vollständig weggenommen wurden. Um dasselbe hieraus in völlig reinem Zustande darzustellen, bieten sich hauptsächlich zwei Wege dar, nämlich die Auflösung und die Sublimation.

Zur Darstellung des Indigblaus auf nassem Wege im krystallisirten Zustande giebt Fritsche[1]) folgendes Verfahren an: man übergiefst 4 Unzen gepulverten Indigo (wozu man auch den rohen Indigo gebrauchen kann) und 4 Unzen Traubenzucker in einer 12 Pfund haltenden Flasche mit heifsem Alkohol von 75 Procent, setzt eine Auflösung von 6 Unzen sehr concentrirter Natronlauge in heifsem Alkohol zu, füllt die Flasche vollends mit heifsem Alkohol an und überlässt das Ganze der Ruhe. Es nimmt hierbei, während gleichzeitig der Traubenzucker eine Oxydation erleidet, das Indigblau 1 Aeq. Wasserstoff auf,

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. XLIV, S. 290.

und das entstandene Product (Indigweifs, s. d. Art.) löst sich in dem Alkali mit gelber bis gelbrother Farbe auf. Die klar gewordene Flüssigkeit wird abgezogen; sie nimmt an der Luft rasch Sauerstoff auf und setzt das wieder erzeugte Indigblau in krystallinischem Zustande ab. Durch Waschen mit Alkohol, später mit heifsem Wasser, erhält man es völlig rein.

Reines Indigblau kann ferner im amorphen Zustande auf nassem Wege erhalten werden, wenn das auf oben angegebene Weise erhaltene, noch unreine Indigblau mit dem doppelten Gewicht des rohen Indigos an gebranntem Kalk, den man unmittelbar vor der Mischung in Kalkhydrat verwandelt, vermengt und in eine Flasche gebracht wird, welche an Wasser das 150fache Gewicht des Indigos aufnehmen kann. (Statt Kalkhydrat kann man auch Kali- oder Natronlauge anwenden.) Man füllt die Flasche mit siedend heifsem Wasser und schüttelt um, setzt $^2/_3$ von dem Gewicht des Kalks an schwefelsaurem Eisenoxydul zu, das man vorher gepulvert oder in heifsem Wasser gelöst hat, und lässt es einige Stunden an einem warmen Orte stehen. Das Eisenoxydul nimmt Sauerstoff auf, das Indigblau Wasserstoff, und das hierdurch gebildete Indigweifs löst sich in der alkalischen Flüssigkeit mit citronengelber bis brandgelber Farbe auf. An der Luft färbt sich diese Lösung wiederum blau von regenerirtem Indigblau, indem sie Sauerstoff daraus absorbirt. Mit dem Farbstoffe schlägt sich dann zugleich ein Theil der Basis nieder. Um dieses zu verhindern, giefst man die klar gewordene gelbe Flüssigkeit in mit Salzsäure versetztes Wasser. Beim Stehen an der Luft scheidet sich nun das Indigblau allein ab und die Flüssigkeit wird, im Falle sie keinen Ueberschuss an Säure enthält, farblos. Der neugebildete Farbstoff wird mit Wasser geschüttelt, bis er völlig blau geworden ist, und auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen (Berzelius[1]). Nach Dumas ist das auf diese Weise dargestellte Indigblau noch mit etwas Schwefel vermischt, der von der Reduction des schwefelsauren Kalks durch organische Substanzen herrührt, und muss daher noch mit Schwefelkohlenstoff in der Wärme behandelt und hierauf getrocknet werden.

Die Darstellung des Indigblau's durch Sublimation geschieht, nach Dumas[2]), auf die Weise, dass man zerstofsenen Indigo auf einer Scherbe der Einwirkung einer gelinden Wärme aussetzt, wobei sich an der Oberfläche desselben ein Netzwerk von Krystallen bildet, die man mit der Pincette wegnimmt und sorgfältig ausliest. Laurent sublimirt den gefällten Indigo in einer Retorte von der Gröfse eines Hühnereis im luftleeren Raum, und wäscht die in dem oberen Theil der Retorte abgesetzten Krystalle zur Entfernung einer ölartigen Substanz (Anilin) mit wenig Aether ab. W. Crum macht die Sublimation zwischen den Deckeln zweier Platintiegel, deren Mitten höchstens $^3/_8$ Zoll von einander stehen, und erhitzt den unteren so lange mit der Weingeistlampe, als noch ein Zischen wahrgenommen wird. Beim Abnehmen des oberen Deckels findet man denselben mit Indigblau bekleidet. Im Falle man bei der Sublimation rohen Indigo anwendet, muss das erhaltene Product zur Entfernung des Indigroths wiederholt mit Weingeist ausgkocht werden.

1) Lehrbuch, 4te Aufl. Bd. VII.
2) Annal. de Chemie et de Phys. 3ième sér. II. 205.

Das auf nassem Wege dargestellte Indigblau ist nicht rein blau, sondern besitzt einen Stich ins Purpurrothe; beim Drücken oder Reiben wird es fast metallisch kupferglänzend; durch Pulvern wird es wieder blau. Das sublimirte Indigblau bildet purpurfarbige, blätterige Krystalle, deren Form, nach Laurent, ein sechsseitiges Prisma ist, ableitbar von einem Prisma mit rhombischer Basis von 32° und 148°.

Das Indigblau ist geschmacklos und geruchlos, ohne Reaction auf Lackmuspapier. Es ist in Wasser unlöslich, Alkohol wird davon blau gefärbt, setzt aber nach einiger Zeit alles Indigblau (das wahrscheinlich darin nur suspendirt war) ab. In Aether ist es unlöslich. Olivenöl und Terpentinöl färben sich beim Kochen damit blau; beim Erkalten werden sie wieder farblos. Weder verdünnte Säuren noch Alkalien lösen es auf. Specif. Gewicht = 1,35 (Crum).

Es lässt sich, nach Dumas, ohne Rückstand verflüchtigen, wenn man es gepulvert auf eine mäfsig erhitzte Silberplatte fallen lässt; in verschlossenen Gefäfsen hinterlässt es stets einen Rückstand, selbst bei Durchleiten eines Gasstroms. Erhitzt man Indigblau rasch, so schmilzt es, siedet unter Entwickelung eines purpurfarbigen Rauches, entzündet sich bei Luftzutritt und verbrennt mit heller Flamme unter Hinterlassung einer schwer verbrennlichen Kohle. Bei der Sublimation des Indigos im leeren Raum wird, nach Berzelius, weder ein gasförmiger Körper noch Wasser gebildet, obgleich stets ein Theil zersetzt wird, der als braunes Oel sich auf dem Sublimat verdichtet. Nach Crum sublimirt das Indigblau bei 290°.

Die Auffindung der wahren Zusammensetzung des Indigblaus war mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Dumas war durch aufeinander folgende Versuche zu folgenden drei Formeln gelangt:

$$C_{45}\,H_{15}\,N_3\,O_6;\quad C_{44}\,H_{16}\,N_3\,O_6;\quad C_{16}\,H_5\,N\,O_2.$$

Letztere Formel war von W. Crum aufgestellt worden und sie ist durch Laurent, sowie auch später durch Erdmann (der früher zu der Formel $C_{32}\,H_{10}\,N_2\,O_3$ gelangt war) bestätigt und durch die genauere Kenntniss der Zersetzungsproducte des Indigblaus über jeden Zweifel erhoben worden. Berzelius betrachtet das Indigblau als die niedrigste Oxydationsstufe des Radicals Indén: $Iv = C_{16}\,H_5\,N$ und nennt es demnach Indénoxydul, $Iv\,O_2$.

Verwandlungen des Indigblaus. a. Durch Alkalien. Concentrirte kochende Kalilauge von 1,45 specif. Gewicht löst gepulverten Indigo mit gelbrother Farbe auf, und nachdem eine hinreichende Menge von Indigo aufgenommen worden ist, scheiden sich kleine gelbe Krystalle aus; die erkaltende Flüssigkeit erstarrt zu einer Masse, welche aus demselben Kalisalz, vermengt mit Kalihydrat besteht. Setzt man Wasser zu, so löst sich die Masse zu einer braungelben Flüssigkeit auf, und zugleich findet eine Ausscheidung von Indigoblau statt, das sich auch aus der filtrirten Lösung allmälig abscheidet. Neutralisirt man die Lösung sorgfältig mit einer Säure, so entsteht ein blaugrüner Niederschlag, und die hiervon getrennte, goldgelbe Lösung giebt beim Uebersättigen mit Salzsäure einen rothbraunen Niederschlag, der, nach Fritzsche, eine eigenthümliche Säure, Chrysanilsäure (s. d.) darstellt. Die Zusammensetzung und daher auch die Bildungsweise der Chrysanilsäure sind noch nicht mit Sicherheit bekannt. Es scheint, dass die erste Einwirkung des Kalis darin besteht, dass ein Theil des Indigos oxydirt und in Isatin verwandelt wird, welches durch die Aufnahme von Wasser in isatinsau-

res Kali übergeht, während der frei werdende Wasserstoff sich mit einem anderen Theil des Indigblau zu Indigweiſs verbindet:

$$3(\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau}}) + 3HO + KO = \underbrace{KO.C_{16}H_6NO_5}_{\text{Isatinsaures Kali}} + 2(\underbrace{C_{16}H_6NO_2}_{\text{Indigweiſs}}).$$

Löst man dagegen die mit Kali geschmolzene Masse in Alkohol auf und setzt die Lösung der Luft aus, so erhält man durch Abdampfen Krystalle von anthranilsaurem Kali. Dampft man Indigblau mit Kali ein, ersetzt zuweilen das verdampfte Wasser und bringt Braunstein hinzu, so erzeugt sich, nach Liebig, nur anthranilsaures Kali.

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau}} + 4MnO_2 + 2HO = \underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Anthranilsäure}} + 2CO_2 + 4MnO.$$

Bei der trockenen Destillation zersetzt sich die Anthranilsäure weiter in Kohlensäure und Anilin:

$$\underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Anthranilsäure}} = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + 2CO_2$$

Durch Schmelzen von festem Kalihydrat mit kleinen Mengen von Indigo (Indigblau?) soll, nach Gerhardt, unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Ammoniak baldriansaures Kali entstehen. Diese Angabe konnten Muspratt und Winkler nicht bestätigen, vielmehr erhielt Muspratt hierbei Essigsäure.

Cahours giebt an, durch Erhitzen von Indigblau mit festem Kalihydrat auf 300° Salicylsäure erhalten zu haben. Wahrscheinlich entsteht diese Säure aus der Anthranilsäure auf folgende Weise:

$$\underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Anthranilsäure}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure}} + NH_3$$

b. Durch Säuren. Verdünnte Schwefelsäure zeigt keine Einwirkung auf Indigblau. In concentrirter, namentlich rauchender Schwefelsäure löst sich Indigblau leicht und ohne Gasentwickelung auf. Es entstehen hierbei mehrere Producte von saurer Natur. Nach Dumas entsteht zuerst Purpurschwefelsäure (Phönicinschwefelsäure), bei weiterer Einwirkung Indigblauschwefelsäure, neben welchen, nach Berzelius, noch eine dritte Säure: Indigblauunterschwefelsäure auftritt (s. d. im Art.: Indigo-Schwefelsäuren). Leitet man den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure auf rohen Indigo, so entsteht, nach Döbereiner, unter Erwärmung eine purpurrothe Flüssigkeit, die beim Erkalten mit karmoisinrother Farbe fest wird; in Schwefelsäurehydrat ist sie mit violetter, in Wasser mit dunkelblauer Farbe löslich. Genaueres ist über dieses Product nicht angegeben.

Beim Kochen von Indigblau mit concentrirter Chromsäurelösung wird, nach Erdmann, die Farbe desselben unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure und Abscheidung von Chromoxyd zerstört. Beim Erhitzen mit verdünnter Chromsäurelösung bis nahe zum Sieden verwandelt sich das Indigblau in Isatin (s. d. Art.) welches beim Erkalten aus der Lösung krystallisirt.

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau}} + O_2 = \underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin}}$$

Auch durch andere Oxydationsmittel wird das Indigblau in Isatin verwandelt; Laurent bemerkte, dass der zu Wasser mit einem dicken Brei angerührte Indigo beim mäfsigen Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure Isatin liefert. Trägt man dagegen gepulverten Indigo in ein kochendes Gemisch von rauchender Salpetersäure und 10 — 15 Th. Wasser, so erhält man beim Abkühlen Krystalle von Anilsäure (Indigsäure, Nitrosalicylsäure). Endlich verwandelt sich das Indigblau bei fortgesetztem Kochen mit Salpetersäure von 1,43 specif. Gewicht in Pikrinsäure (Pikrinsalpetersäure, Kohlenstickstoffsäure, Nitrophenissäure) Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist:

Anilsäure $C_{14} H_5 N O_{10} = C_{14} H_5 (N O_4) O_6$

Pikrinsäure $C_{12} H_3 N_3 O_{14} = C_{12} H_3 (N O_4)_3 O_2$

Sie entstehen demnach aus Indigblau unter Verlust von Kohlenstoff, der in der Form von Oxalsäure oder Kohlensäure austritt.

Beide Säuren enthalten den Stickstoff nicht mehr in derselben Form wie im Indigblau, sondern in einer Sauerstoffverbindung, wie dies durch die zweite Schreibart angedeutet ist.

Nach Versuchen von Fritzsche bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Indigblau aufserdem ein flüchtiger Körper, der bei gewöhnlicher Temperatur in Nadeln krystallisirt und in der Wärme zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt. Er ist in Wasser löslich und theilt diesem seinen angenehmen aromatischen Geruch mit.

c. Durch Chlor, Brom und Jod. Trockenes Chlorgas wirkt auch bei 100° nicht auf Indigblau ein, durch Behandlung von Indigo, der mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt war, mit Chlorgas erhielt Erdmann eine Anzahl von Producten, die theils dem Isatin entsprechen, theils aus demselben durch Einwirkung von Chlor erhalten werden können. Man kann demnach, aber nur in Gedanken, die durch Behandlung mit Chlor eintretende Zersetzung in zwei Abschnitte zerlegen, und annehmen, dass sich zuerst durch einfache Oxydation Isatin bilde, welches hierauf weiter in andere Producte zerfalle.

Unterbricht man den Chlorstrom, sobald die Farbe des Indigos vollständig zerstört ist, und destillirt die Flüssigkeit, so bleibt in der Retorte Chlorisatin und Bichlorisatin (s. d. Art. Isatin), vermengt mit einem Harze und Salmiak zurück, während aus dem salzsäurehaltigen Destillate ein festes Product krystallisirt, welches Erdmann Chlorindopten (s. d. Art.) nannte. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge oder kohlensaurem Kali lässt sich dieses in zwei Theile trennen, deren einer von saurer Natur mit dem Kali verbunden bleibt — Chlorindoptensäure (Chlorphenissäure) —, während der andere indifferent ist und abdestillirt werden kann (Chlorindatmit). Letztere Substanz ist Trichloranilin, worin Erdmann früher den Stickstoffgehalt übersehen hatte. Das Chlorindopten scheint ein blofses Gemenge beider Substanzen zu seyn. Die Formeln dieser Verbindungen sind:

Chlorisatin	$C_{16} H_4 Cl N O_4$
Bichlorisatin . . .	$C_{16} H_3 Cl_2 N O_4$
Chlorindoptensäure .	$C_{12} H_3 Cl_3 O_2$
Trichloranilin . . .	$C_{12} H_4 Cl_3 N$

Es zeigt, wie man leicht sieht, die Einwirkung des Chlorgases auf Indigblau eine gewisse Aehnlichkeit mit der der Salpetersäure. Chlorisatin und Isatin, Chlorindoptensäure und Pikrinsäure sind Verbindungen, die zu demselben Typus gehören; im einen Falle fehlt aber die der An-

thranilsäure analoge Chlorverbindung, und dafür tritt Trichloranilin auf, dessen analoge Verbindung unter den mittelst Salpetersäure erhaltenen Producten fehlt.

Das Verhalten des Indigblaus gegen Brom ist dem so eben beschriebenen ganz ähnlich; Erdmann erhielt neben Bromisatin und Bibromisatin einen flüchtigen Körper, den er Bromindopten nannte, und der mit Kali in Bromindoptensäure (Bromphenissäure) und einen flüchtigen Körper (Bromindamit) sich trennen liefs. Das Bromindatmit ist, wie sich mit Sicherheit annehmen lässt, mit Tribromanilin identisch. Die durch Versuche gefundenen Formeln dieser Körper sind:

Bromisatin $C_{16}H_4Br\,NO_4$
Bibromisatin $C_{16}H_3Br_2\,NO_4$

Jod wirkt nicht auf in Wasser vertheiltes Indigblau; eine trockene Mischung beider Körper zersetzt sich beim Erhitzen.

d. Durch Bleisuperoxyd. Kocht man eine Mischung von Bleisuperoxyd und Indigblau mit Wasser, so geht ein Theil in Lösung über. Durch Zerlegung der entstandenen Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff, erhielt Erdmann ein Gemenge einer braunen harzartigen Substanz und eines krystallinischen Körpers, die beide nicht genauer untersucht wurden.

e. Durch leicht oxydirbare Substanzen. Durch Einwirkung von schwefligsauren, phosphorigsauren Salzen, von Phosphor, Schwefelkalium, Schwefelcalcium, Schwefelantimon, Zinnoxydul-, Eisenoxydul- und Manganoxydulsalzen, von Eisen-, Zink- und Zinnfeilspähnen, von Kaliumamalgam, Zucker und anderen organischen Stoffen geht, bei Gegenwart von freiem Alkali oder einer alkalischen Erde das Indigblau, unter Aufnahme von Wasserstoff in Indigweifs (reducirter Indigo) über, das in dem Alkali gelöst bleibt, z. B.:

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau}} + HO + 2\,FeO = \underbrace{C_{16}H_6NO_2}_{\text{Indigweifs}} + 2\,Fe_2O_3.$$

Stkr.

Indigblauschwefelsäure, Indigblauunterschwefelsäure, s. Indigo-Schwefelsäuren.

Indigbraun s. Indigo.

Indigcarmin, blauer Carmin, *indigo soluble*. Unter diesen Benennungen versteht man das indigblauschwefelsaure Kali (s. d. in dem Art. indigblauschwefelsaure Salze), welches fabrikmäfsig dargestellt und als blaues Färbematerial benutzt wird. Um es für diesen Zweck darzustellen, wird Indigo auf die im Art. Indigsolution angegebene Art in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung, nachdem sie einige Zeit gestanden hat, mit dem 10fachen Gewicht Wasser vermischt, hierauf filtrirt, und dann unter allmäligem Zusatz, um das Uebersteigen durch die entweichende Kohlensäure zu vermeiden, mit einer concentrirten Lösung von Pottasche vermischt, bis etwa der dritte Theil der in der Flüssigkeit enthaltenen Säure neutralisirt ist. Dabei entstehen indigblauschwefelsaures und indigblauunterschwefelsaures Kali, und aufserdem, aus der im Ueberschuss angewandten Schwefel-

säure, schwefelsaures Kali. Ersteres Salz ist, obschon es von reinem Wasser (seinem 140fachen Gewicht) gelöst wird, in salzhaltigen Flüssigkeiten, namentlich in einer Lösung von schwefelsaurem Kali, unlöslich, und wird deshalb als voluminöser blauer Niederschlag ausgeschieden. Man filtrirt denselben ab, wäscht ihn mit wenigem Wasser, und sucht ihn durch Auspressen von dem Rest der anhängenden Lauge zu befreien, worauf er getrocknet wird und dann den Indigcarmin darstellt. Die durchgelaufene blaue Flüssigkeit enthält Indigblauunterschwefelsäure und deren Kalisalz aufgelöst, und der zur Bildung derselben verwendete Indig geht, wenn diese Flüssigkeit nicht etwa zum Färben benutzt wird, geradezu verloren. Um diesen Verlust wenigstens möglichst gering zu machen, ist es wahrscheinlich zweckmäfsig, zum Auflösen des Indigs nicht eine Säure von der höchsten Concentration, sondern eine schwächere, vielleicht englische Schwefelsäure anzuwenden, da, nach Berzelius, die Indigblauunterschwefelsäure in um so gröfserer Menge entsteht, je concentrirter die Säure genommen wird (s. d. Art. Indigo-Schwefelsäure).

Der Indigcarmin wird in der Wasser-, seltener in der Oelmalerei als blaue Malerfarbe benutzt; in Vermischung mit Stärke, und mit Hülfe eines Bindemittels in Täfelchen geformt, bildet er das Neu- oder Waschblau, welches zum Bläuen der Wäsche etc. dient; in der Färberei dient er, um auf Wolle und Seide und mit Alaun als Beize, schöne blaue Farben zu erzeugen (vergl. d. Art. Sächsisch-Blau). *Schn.*

Indigcomposition s. **Indigsolution**.

Indiggelb, syn. mit **Indigleim**, s. **Indigo**.

Indiggrün nennt man zuweilen die nicht näher bekannte grüne Materie, welche entsteht, wenn bei der Auflösung des Indigs in Schwefelsäure (s. d. Art. Indigsolution) eine zu starke Erhitzung eintritt, und dadurch ein Antheil Indigblau zersetzt wird. *Schn.*

Indigharz, syn. mit **Indigroth**, s. **Indigo**.

Indigküpe, Blauküpe. Unter diesen Benennungen versteht man die in der Färberei üblichen Methoden, den Indigo durch gleichzeitige Einwirkung einer reducirenden Substanz und eines Alkali als Indigweifs aufzulösen (s. d. Art. Indigweifs und Indigblau), um mittelst dieser Auflösung vegetabilische und animalische Faserstoffe blau zu färben. Das Gefäfs, worin man diese Auflösung bewirkt, wird die Küpe genannt, welcher Name auf das Verfahren selbst übergegangen ist. Je nach der Natur der reducirenden Substanz, durch welche man die Umwandlung des Indigblau in Indigweifs bewirkt, giebt es verschiedene Arten der Indigküpe. Gewöhnlich theilt man dieselben ein in die kalte und in die warme Küpe, je nachdem die Reduction und Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur geschieht, oder eine Erwärmung dabei zu Hülfe genommen wird.

Zu der kalten Küpe rechnet man gewöhnlich vier Arten, nämlich die Vitriol-, die Operment-, die Zinnoxydul- und die Urinküpe.

1) Die Vitriolküpe, *cuve à froid, cuve à la couperose, blue vat.* Sie ist diejenige Art der kalten Küpe, welche am häufigsten benutzt wird, und zum Färben von Baumwollen- und Leinenstoffen fast ausschliefslich

in Anwendung ist. Auch beim Zeugdruck wird sie vorherrschend und in mannigfacher Art gebraucht, worüber der Art. Kattundruckerei zu vergleichen ist. Dem Princip nach besteht sie darin, dass man den Indig mit Eisenvitriol, einem Alkali und Wasser in Berührung bringt; durch das Alkali wird der Eisenvitriol zersetzt und Eisenoxydulhydrat niedergeschlagen, welches vermöge seiner Neigung, in Eisenoxydhydrat überzugehen, eine Wasserzersetzung bewirkt und sich den Sauerstoff des Wassers aneignet, während der Wasserstoff mit dem Indigblau zusammentritt und dieses dadurch in Indigweifs verwandelt; letzteres wird dann von dem Alkali, welches man im Ueberschuss anwendet, aufgelöst. Werden mit dieser Auflösung Faserstoffe getränkt und dann der Luft ausgesetzt, so verwandelt das gelöste Indigweifs sich durch den Sauerstoff derselben wieder in unlösliches Indigblau, und dieses schlägt sich als höchst feiner Niederschlag in und auf der Faser nieder und färbt dieselbe blau. Die so erzeugte Farbe besitzt einen hohen Grad von Aechtheit, weil das Indigblau vermöge seiner Unlöslichkeit der auflösenden Wirkung aller gewöhnlichen Flüssigkeiten widersteht, und ein mechanisches Fortspülen in Folge der Art seiner Abscheidung, dass es nämlich auf der Faser selbst in den unlöslichen Zustand überging, nicht möglich ist. Die Küpe, worin man den Indig mit Eisenvitriol und Alkali ansetzt, ist ein hölzerner oder gemauerter Behälter von verschiedenen Dimensionen, je nachdem der Ansatz in gröfserer oder geringerer Menge gemacht werden soll. Zu demselben nimmt man, nach verschiedenen Vorschriften, auf 1 Th. Indigo 2 Th. Eisenvitriol und 3 Th. Kalk, oder $2\frac{1}{2}$ Th. Eisenvitriol und 3 Th. Kalk, oder 3 Th. Eisenvitriol und 4 Th. Kalk, oder 4 Th. Eisenvitriol, 2 Th. Kalk und 2 Th. Pottasche etc. Welches dieser Verhältnisse das zweckmässigste ist, lässt sich nicht wohl im Allgemeinen bestimmen, weil die Ingredienzien hinsichtlich ihrer Beschaffenheit sehr variiren können. Bei Indig, welcher sehr reich an Indigblau ist, ist eine gröfsere Menge Kalk und Eisenvitriol anzuwenden, wie bei geringhaltigem; ist der Eisenvitriol schon sehr durch die Luft verändert und mit basischem Oxydsalz vermengt, so ist mehr davon nöthig, als wenn er aus frischen grünen Krystallen besteht; enthält er schwefelsaures Kupferoxyd, so ist gleichfalls mehr davon erforderlich, weil in diesem Fall das durch das Alkali abgeschiedene Kupferoxyd durch Abgabe von Sauerstoff, indem es in Kupferoxydul übergeht, das Indigweifs wieder in Indigblau verwandelt, welches dann aufs Neue durch Eisenoxydul reducirt werden muss; von reinem frisch gebranntem Kalk bedarf es einer geringeren Menge, wie von solchem, der schon Kohlensäure angezogen hat oder sonst unrein ist. Ein zu grofser Zusatz von Kalk ist in jedem Fall zu vermeiden, weil dadurch Indigweifs als unlösliche Kalkverbindung gefällt und somit der Benutzung entzogen wird. Zusatz von Pottasche oder Soda hat den Erfolg, dass kohlensaurer Kalk gebildet und in der Flüssigkeit Kali oder Natron frei wird; letztere lösen dann das Indigweifs auf, während sonst der Kalk das Auflösungsmittel desselben bildet. Dieser Zusatz soll den Vortheil gewähren, dass der Indig leichter aufgeschlossen, und dass ein Theil des Indigbrauns gelöst wird, wodurch dann bei gleicher Indigmenge eine etwas dunklere Farbe erzielt wird, indem beim Färben auch etwas Indigbraun sich auf das Zeug niederschlägt. Die Menge des Wassers richtet sich darnach, ob eine dunklere oder hellere Nüance von Blau gefärbt werden soll, wonach die Auflösung concentrirter oder verdünnter seyn muss; im

Mittel beträgt die Wassermenge etwa 2 bis 3 Eimer auf 1 Pfund Indigo. Soll der Ansatz geschehen, so wird der Indigo, welcher vorher fein gemahlen seyn muss, mit Wasser oder der Auflösung der Pottasche angerieben — zuweilen wird er auch mit der Pottaschenlösung oder kaustischer Lauge eine Zeit lang gekocht —, der Kalk mit Wasser gelöscht und in breiförmiges Hydrat verwandelt, der Eisenvitriol in Wasser aufgelöst, und diese drei Theile gleichförmig mit einander gemischt. Die Mischung geschieht entweder in der Küpe selbst, in welchem Falle nach einigen Stunden, wenn sich auf der Oberfläche (als Zeichen der schon weit vorgeschrittenen oder beendeten Reduction und Auflösung des Indigs) eine blaue und kupferfarbene Haut zeigt, das übrige Wasser bis nahe an den Rand der Küpe nachgefüllt und das Ganze tüchtig umgerührt wird, oder man bewirkt sie in einem besonderen Fasse (und dann oft mit warmem Wasser, in welchem Falle die Reduction etwas schneller erfolgt), aus welchem der Ansatz nach mehrstündigem Stehen dem Wasser der Küpe hinzugefügt, oft auch nachher nach Bedarf nachgefüllt wird.

Der Inhalt der Küpe besteht, wenn er sich geklärt und die zum Färben erforderliche Beschaffenheit angenommen hat, aus einem dicken Bodensatz und einer darüber stehenden klaren grünlich gelben Flüssigkeit, die mit blauen Adern und einer kupferfarbenen Haut von wieder ausgeschiedenem Indigblau (der sogenannten Blume) bedeckt ist. Der Bodensatz besteht aus schwefelsaurem und, wenn Pottasche zugesetzt wurde, kohlensaurem Kalk, Eisenoxyd- und Eisenoxydulhydrat, und aufserdem aus Indigroth, Indigbraun und Indigleim, letztere beide in Verbindung mit Kalk. Bei zu grofsem Ueberschuss an Kalk enthält er aufserdem noch die unlösliche Verbindung von Indigweifs mit Kalk. Die Flüssigkeit enthält aufser dem in dem Alkali gelösten Indigweifs immer eine Portion Indigroth, indem dieses, obschon an sich in Alkalien unlöslich, in Begleitung von Indigweifs in gewisser Menge gelöst wird. Bei der Wiederausscheidung des Indigblaus schlägt sich dasselbe ebenfalls wieder nieder. Bei Anwendung von Pottasche oder Soda enthält die Flüssigkeit, wie schon erwähnt, auch einen Antheil Indigbraun, und vielleicht geht auch ein Theil Indigleim in die Lösung. Soll nun mittelst der Küpe gefärbt werden, was bei Leinen-, Hanf- und Baumwollen-Stoffen, seltener bei Seide, geschieht, und eine vorausgegangene vollständige Reinigung, nöthigenfalls mit alkalischer Lauge, voraussetzt, so wird die Blume zuvor abgenommen oder zur Seite gestrichen, weil sie das gleichförmige Eindringen der Flüssigkeit in die Faser verhindern und dadurch Flecken verursachen würde. Garne werden auf Stöcke gehängt, und mittelst derselben einige Minuten lang in der Küpe hin und her geführt, dann herausgenommen, über einem Kübel ausgewunden und aufgehängt, wobei die grünlich gelbe Farbe, welche sie beim Herausnehmen aus der Küpe zeigen, erst in Grün (Mischung von Gelb und Blau) und dann in Blau übergeht, was man das Vergrünen nennt. Gewebe werden mittelst eines Haspels durch die Küpe gezogen, oder in angemessener Art in einem Rahmen ausgespannt, in dieselbe eingesenkt, worauf man sie ebenfalls vergrünen lässt. In jedem Falle ist es von Wichtigkeit, alle Theile des zu färbenden Stoffs möglichst gleich lange im Bade zu erhalten, und die Adhäsion und Ansammlung von Luftblasen, welche das Eindringen der Flüssigkeit hindern würden, durch vorausgehendes Nässen der zu färbenden Waare etc. zu vermeiden, weil

sonst die Färbung ungleichmäfsig oder fleckig wird. Nach dem Vergrünen giebt man der Waare, um den Kalk und das etwa anhängende Eisenoxyd zu beseitigen, ein Bad von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, worauf sie in Wasser gespült und getrocknet wird. Oft wird jedoch durch einmaliges Ausfärben nicht die beabsichtigte Nüance gegeben; die Waare wird vielmehr meist, um auch die durch den Gebrauch schon sehr schwach gewordenen Küpen zur Benutzung zu bringen, und zugleich, um eine gleichförmigere Färbung zu erzielen, nach einander in mehreren Küpen durchgenommen, indem man mit einer schwachen anfängt und nach jedesmaligem Vergrünen zu immer stärkeren fortschreitet. Da während des Eintauchens der Waare der Küpeninhalt mehr oder weniger bewegt und der Luftzutritt vermehrt wird, so trübt sich die Flüssigkeit theils durch aufgerührte Theile des Bodensatzes, theils durch ausgefälltes Indigblau. Ist diese Trübung bis zu einem gewissen Grade eingetreten, so hört man mit dem Färben auf, rührt dann den Küpeninhalt tüchtig um, und lässt ihn stehen, bis er sich wieder geklärt hat, worauf aufs Neue gefärbt werden kann.

Wenn die Blume auf der Oberfläche der Küpe verschwindet, und diese eine schwärzliche Farbe annimmt, so ist dies ein Zeichen, dass es an Kalk oder an Eisenvitriol, oder an beiden fehlt, um das durch die Luft ausgeschiedene Indigblau wieder zu reduciren und aufzulösen. Dem Küpeninhalt wird dann nach Ermessen Kalk und Eisenvitriol hinzugefügt, bis er wieder die richtige Beschaffenheit annimmt. Durch das fortgesetzte Färben, wobei aus derselben Küpe immer hellere Nüancen entstehen, wird zuletzt auch der Indigo fast ganz verbraucht; in diesem Falle wird die Küpe entweder auch mit Indig, oder mit dem in einem besonderen Fasse gemachten Ansatz gespeist, oder sie wird von ihrem Inhalt entleert, um sie aufs Neue anzusetzen. Der dabei zum Vorschein kommende Bodensatz enthält fast immer etwas reducirten Indig in Verbindung mit Kalk, weshalb an der Luft seine gelblichgrüne Farbe in die blaue übergeht. Man kann, um diesen Indig noch zu benutzen, den Satz, nachdem er an der Luft blau geworden, mit einer warmen Auflösung von Eisenvitriol zusammenrühren, diese Mischung sich klären lassen und das Klare dann der Küpe hinzufügen.

2) Die Opermentküpe. Diese Küpe ist weit weniger in Gebrauch, wie die vorhergehende, und wird zum eigentlichen Färben kaum benutzt, sondern dient hauptsächlich nur beim Zeugdruck zur Hervorbringung blauer Muster (sogenanntes Schilder- oder Kastenblau). Das Wesentliche ihrer Bereitung besteht darin, dass man Indigo und Operment (Schwefelarsenik) in einem gewissen Verhältniss in Kalilauge auflöst; dabei entsteht arsenigsaures Kali und Kaliumsulfarsenit, welche reducirend wirken — indem wahrscheinlich arseniksaures und vielleicht unterschwefligsaures Kali gebildet wird — und das Indigblau in Indigweifs verwandeln, welches dann von dem Ueberschuss des Alkali gelöst wird. Die so dargestellte Lösung wird mit Gummi verdickt, und theils zum Einmalen mit dem Pinsel, theils als Tafeldruckfarbe angewendet, wobei, weil an der Luft sehr schnell Indigblau ausgeschieden wird, rasch verfahren oder beim Druck besondere Hülfsmittel in Anwendung gebracht werden müssen, hinsichtlich deren der Art. Kattundruckerei zu vergleichen ist.

3) Die Zinnoxydulküpe. Bei dieser Art der Küpe wird der Indigo mit einer Auflösung von Zinnoxydul in Kali oder Natron zu-

sammengebracht, von welcher Flüssigkeit er rasch reducirt und gelöst wird, indem das Zinnoxydul in Oxyd übergeht. Sie findet nur Anwendung als Tafeldruckfarbe beim Zeugdruck, und hat zu diesem Zweck vor der Opermentküpe den Vorzug, dass das Indigweifs in ihr nicht so schnell oxydirt wird, zu welchem Zweck man sie auch oft mit Terpentin, Zucker etc. vermischt. In neuerer Zeit wird sie meist mit einer sauren Zinnlösung vermischt, bis das Alkali neutralisirt und das Indigweifs abgeschieden ist, und diese Mischung dann zum Druck verwendet. Dies hat den Vortheil, dass das Indigweifs, weil es nicht mehr in aufgelöstem Zustande vorhanden ist, sich weit langsamer oxydirt und deshalb der Druck ohne Schwierigkeit in gewöhnlicher Art stattfinden kann, nur muss das bedruckte Zeug nachher durch ein alkalisches Bad genommen werden, damit das Indigweifs an den bedrukten Stellen momentan gelöst und dann durch die Luft als Indigblau wieder ausgeschieden und so mit der Faser in dauerhafte Verbindung gesetzt wird.

4) Die Urinküpe. Sie gehört, obschon gewöhnlich zur kalten Küpe gezählt, ihrer Natur nach eigentlich mehr der warmen Küpe an. Sie besteht nämlich darin, dass man den Indig in Urin, welcher einige Zeit gestanden hat und dadurch faul geworden ist, durch Digeriren in mäfsiger Wärme auflöst. Die Reduction zu Indigweifs geschieht hier durch die organischen Stoffe des faulenden Harns, und durch das Ammoniak, welches derselbe enthält, wird das Indigweifs aufgelöst. Man benutzt diese Küpe zum Färben von Wolle und Leinen, sie wird jedoch nur selten angewendet.

Zu der warmen Küpe gehören als Unterabtheilungen die Waidküpe und die Pottaschküpe.

1) Die Waidküpe, Waidindigküpe, *cuve au pastel*, *pastel vat*, auch oft schlechthin die warme Küpe genannt [1]). Sie ist diejenige Art der warmen Küpe, welche am meisten in Anwendung ist, und vorzüglich zum Färben der Wolle dient, sowohl für Blaufärbung, als um für andere dunkele Farben einen Grund zu bilden; jedoch werden auch Seide, Leinen und Baumwolle mittelst dieser Küpe gefärbt. Ursprünglich, so lange der Indigo nicht bekannt war, wurde sie mit Waid angesetzt, und verdankte dann ausschliefslich diesem ihren Gehalt an Farbstoff; später wurde, um diesen Gehalt zu vermehren, der Waid theilweise durch Indig ersetzt; und gegenwärtig wird derselbe weniger wegen des in ihm enthaltenen Indigblau, dessen Menge, namentlich in dem sogenannten präparirten, d. h. mittelst einer Gährung zubereiteten Waid (s. d. Art. Waid) sehr gering ist, zugesetzt, als vielmehr, um mittelst seiner organischen Bestandtheile eine Gährung hervorzubringen, durch welche der Indigo reducirt und gelöst wird. Die Küpe, worin der Ansatz gemacht wird, ist ein cylindrischer oder nach oben etwas erweiterter Behälter von verschiedener Gröfse, welcher zum Theil unter die Sohle des Arbeitslocals versenkt ist, so dass er 3 bis 4 Fufs über derselben hervorragt, damit der Färber bequem daran arbeiten kann. Da der Inhalt der Küpe öfters erwärmt werden muss, so besteht sie am besten aus Kupfer oder Eisen, in welchem Falle sie mit einer Feuerung in Verbindung steht, von welcher der Heizkanal um den unteren Theil der Seitenwand herumläuft, während der Boden, um das Anbrennen des darauf befindlichen dicken Satzes zu vermeiden, nicht

[1]) Zum Theil nach Prechtl's technol. Encyclopädie.

direct erhitzt wird. Ist die Küpe von Holz, so geschieht das Erwärmen entweder durch hineingeleiteten Wasserdampf, oder es wird, nach alter Art, so oft es nöthig ist, ein Theil des Inhalts herausgenommen und in einem besondern Kessel erhitzt, um dann wieder in die Küpe eingefüllt zu werden, welches Verfahren jedoch nicht zweckmäfsig ist, weil dadurch die Gährung leicht gestört wird und wegen des vermehrten Luftzutritts beim Umfüllen eine Ausscheidung von Indigblau erfolgt. Der über dem Fufsboden hervorragende Theil der Küpe ist zur Verminderung der Abkühlung mit einem Mauerwerk umgeben. Um den Ansatz zu machen, nimmt man auf eine bestimmte Menge Wasser, die davon abhängt, ob dunklere oder hellere Nüancen gefärbt werden sollen, z. B. 200 Eimer, 150 Pfund präparirten Waid, 12 Pfund Indigo, 6 Pfund guten Krapp, $1/_{10}$ Metze Kleie und 4 Pfund gebrannten, an der Luft zu Pulver zerfallenen Kalk. Das Wasser wird entweder in der Küpe selbst bis 75^0 erwärmt, oder wenn das Erwärmen in einem besondern Kessel geschieht, darin so weit erhitzt, dass es nach dem Einfüllen in die Küpe noch diese Temperatur hat. Der Waid wird vorher mit Wasser aufgeweicht und zertheilt, und dann dem Wasser in der Küpe hinzugefügt; der Indig wird mit Wasser zu einem feinen Brei gemahlen und dieser ebenfalls in dieselbe eingerührt; zuletzt werden auch der Krapp, die Kleie und der Kalk hinzugethan, indem man sie blofs auf die Oberfläche der Küpe aufstreut. Die Küpe wird dann mit einem Deckel versehen, und dieser mit wollenen Decken bedeckt, um die Abkühlung möglichst zu verringern. In diesem Zustande lässt man sie sechs Stunden lang ruhig stehen, worauf man ihren Inhalt aufrührt, welches Aufrühren dann von drei zu drei Stunden wiederholt wird, bis auf der Oberfläche blaue Adern zum Vorschein kommen. Ist dieses der Fall, so wird innerhalb der nächsten sechs Stunden noch zwei Mal umgerührt, und dabei das letzte Mal $1/_2$ Pfund Kalk hinzugefügt. Die Küpe bleibt nun wieder stehen, indem man sie von drei zu drei Stunden umrührt, und man beobachtet dabei, ob der Bodensatz (das sogenannte M a r k) in die Höhe gehoben wird, was eine zu stürmische Gährung anzeigen würde; in diesem Falle wird, durch blofses Aufstreuen auf die Oberfläche, wieder Kalk hinzugefügt, dessen Menge ($1/_2$ bis $1^1/_2$ Pfund) hauptsächlich darnach bemessen wird, dass die Küpe zwar nicht süfslich (was Mangel an Kalk anzeigt), aber auch nicht stechend (ammoniakalisch) riechen darf. Wenn endlich die Flüssigkeit eine lebhaft gelbe Farbe angenommen hat, wenn die Oberfläche in grofser Menge blaue Adern und kupferfarbige Flecken (die B l u m e) zeigt und der durch das Aufsteigen der Gasblasen gebildete Schaum eine schöne blaue Farbe besitzt, so ist die Reduction und Auflösung des Indigs beendet, und die Küpe in den Zustand gelangt, dass sie zum Färben tauglich ist. Um sich noch mehr davon zu versichern, wird zwei Stunden nach dem letzten Aufrühren ein Stück Wollenzeug (der S t a h l genannt) in die Küpe gehängt und eine halbe Stunde lang darin gelassen, worauf es beim Herausnehmen eine schön grüne Farbe besitzen und an der Luft schnell blau werden muss. Ist dieses der Fall, so wird zum letzten Mal aufgerührt, worauf man die Küpe wieder sich setzen lässt, und dann, um das Aufrühren des Bodensatzes beim Färben zu verhindern, die T r i f t, d. h. ein aus Stricken gefertigtes und über einen eisernen Rahmen gespanntes Netz, in die Küpe hinablässt, so dass sie, etwa durch Stifte, die in der Küpenwand befestigt sind, dicht über dem Bodensatz zu liegen kommt. Die

Küpe wird nun eröffnet, d. h. es wird zum ersten Mal daraus gefärbt. Man nimmt dazu ein Stück Tuch von 30 Ellen, oder ein gleiches Gewicht gut entfettete Wolle (eine Tracht) und bearbeitet dieselbe eine halbe Stunde lang in dem Bade. Das Tuch wird dann mittelst des über der Küpe aufgestellten Haspels, die Wolle mit dem Netz, in welchem sie eingesenkt wurde, herausgezogen und an der Luft vergrünen gelassen. Ist die erlangte Farbe noch nicht dunkel genug, so wird die Färbung wiederholt, worauf die Waare gewaschen und in einer Walke mit Seife behandelt wird, um die Farbe lebhafter zu machen. Bei gutem Stande der Küpe können so den ersten und zweiten Tag jedesmal mehrere Trachten gefärbt werden. Abends wird etwas Kalk auf das Bad gestreut und am dritten Tage die Küpe mit warmem Wasser nachgefüllt, worauf in den letzten Tagen der Woche die helleren Nüancen gefärbt werden. Zu Anfang der nächsten Woche wird die Küpe wieder aufgewärmt, umgerührt und mit 3 bis 4 Pfund Indig, etwas Waid, Krapp und Kleie gespeist, worauf man sie unter jeweiligem Umrühren stehen lässt, bis ein eingesetzter Stahl an der Luft gut vergrünt, und dann neuerdings zum Färben anwenden kann. In dieser Art, und indem man den Küpeninhalt fortwährend in der mittleren Temperatur von 35° bis 45° zu erhalten sucht, kann die Küpe mehrere Jahre lang ohne neuen Ansatz fortgeführt werden. Von dem Bodensatz wird, wenn er zu hoch ansteigt, ein Theil herausgenommen.

Die Reduction des Indigs erfolgt in dieser Küpe dadurch, dass unter dem Einfluss der Wärme gewisse Bestandtheile des Waid, des Krapps und der Kleie sich zersetzen und eine sogenannte Gährung erleiden, wobei Producte entstehen, die Sauerstoff aufzunehmen streben; diese Producte bewirken eine Zersetzung von Wasser und eignen sich den Sauerstoff desselben an, während der Wasserstoff im Moment des Freiwerdens mit dem Indigblau zu Indigweifs zusammentritt. Das Indigweifs wird von dem Ammoniak, welches gleichfalls durch die Gährung entsteht, aufgelöst. Von welcher Art der Vorgang bei dieser Gährung ist und welche Stoffe dazu das Material liefern, ist im Einzelnen wenig bekannt. Man weifs nur, dass das bei dieser Gährung entwickelte Gas Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas enthält, dass dabei Essigsäure oder eine andere ihr ähnliche Säure gebildet wird und dass zugleich in grofser Menge Ammoniak entsteht. Gewöhnlich nimmt man an, dass der Krapp und die Kleie erst eine geistige und dann eine saure Gährung erleiden, dass also zuerst Kohlensäure und Alkohol entstehen, und letzterer dann in Essigsäure übergeht, wobei er, wegen des dazu nöthigen Sauerstoffs, zur Reduction des Indigs mitwirkt. Dass ein solcher Vorgang stattfindet, ist zwar möglich, bei dem geringen Zuckergehalt des Krapps und der Kleie ist es jedoch wenig wahrscheinlich, dass er die Hauptrolle spielt; wahrscheinlicher ist es, dass aus den Bestandtheilen des Krapps und der Kleie, z. B. aus dem Pectin und Gummi, welches ersterer, und der Stärke, welche letztere enthält, zunächst hauptsächlich Milchsäure entsteht, und dass diese dann in Buttersäure übergeht, wobei Kohlensäure und Wasserstoff entwickelt werden, welcher letztere im Augenblick des Freiwerdens das Indigblau reduciren kann. Der Waid scheint eine Gährung anderer Art zu erleiden, welche am besten als eine langsame Fäulniss zu bezeichnen ist; als wesentliches Product entsteht hierbei das Ammoniak, durch welches das Indigweifs gelöst wird. Es scheint, dass diese beiden Arten der

Gährung für den Erfolg wesentlich sind. Bei blofsem Zusatz von Waid würde nämlich die faulige Gährung desselben einen zu raschen Verlauf nehmen, und dadurch theils die Küpenführung erschweren, theils den Indig selbst ergreifen und die gänzliche Zersetzung desselben herbeiführen. Durch die freie Säure, welche bei der Gährung des Krapps und der Kleie entsteht, wird dagegen die faulige Gährung des Waid mehr oder weniger unterdrückt und bei richtiger Führung in dem Maafse verlangsamt, dass zwar die nöthige Ammoniakbildung erfolgt, aber kein Theil des Indigo der Zersetzung unterliegt. Durch Krapp und Kleie allein, ohne Zusatz von Waid, würde andererseits, selbst unter der Voraussetzung, dass das nöthige Ammoniak von Zeit zu Zeit der Küpe hinzugefügt würde, wahrscheinlich eben so wenig der Zweck zu erreichen seyn, theils weil die bei der Zersetzung des Waid gebildeten Producte ohne Zweifel zur Reduction des Indigs wesentlich mitwirken, theils weil der Waid die gährungsfähigen Stoffe in solcher Menge und von solcher Beschaffenheit enthält, dass dadurch eben die lange gleichmäfsige Fortdauer der Gährung, wie sie bei der Küpenführung stattfindet, ermöglicht wird[1]. Der zugesetzte Kalk hat eine dreifache Wirkung. Er sättigt die durch die Gährung gebildete Säure, welche sonst das Ammoniak neutralisiren und dadurch dem Indigweifs sein Lösungsmittel entziehen würde; er wirkt in gleichem Sinn, wie die Säure, dem zu raschen Verlauf der Gährung entgegen, trägt also mit dazu bei, die Zerstörung des Indigs zu verhindern; er schlägt ferner die übrigen Bestandtheile des Indigs, welche die Farbe verschlechtern würden, namentlich das Indigbraun, in unlöslicher Verbindung nieder.

Bei der Führung der Küpe, welche dem Praktiker oft grosse Schwierigkeit macht, kommt es darauf an, diese drei Vorgänge, die saure Gährung des Krapps und der Kleie, die faulige Gährung des Waid, und die Wirkung des Kalks, durch der Zeit und Menge nach gehörig abgepassten Zusatz dieser Stoffe so zu reguliren, dass keiner derselben vorherrscht, sondern alle drei im rechten Maafse zu dem vorliegenden Zweck zusammenwirken. Dass dies der Fall ist, und die Küpe die normale Beschaffenheit hat, lässt sich im Allgemeinen an folgenden Merkmalen erkennen: das Bad hat eine gelbe, ins Olivengrüne gehende Farbe; die Oberfläche zeigt viele und lange blaue, ins Kupferrothe spielende Adern, die mit einander zusammenhängen und sich schnell wieder bilden, wenn man sie durch Daraufblasen auseinander getrieben hat; die Blume ist gut vereinigt, hat eine tiefblaue kupferige Farbe, und ist schaumartig aufgehäuft; die Blasen, welche sich auf der Oberfläche bilden, wenn man mit einem Stöckchen daraufschlägt, bleiben einige Zeit stehen, ohne einzusinken; ein Tropfen des Bades, auf die Hand gebracht, zeigt ein lebhaftes Vergrünen, wird dann dunkelblau und färbt die Haut; eine heraufgeholte Probe des Marks zeigt sich beim Anfühlen weder weich noch rauh und hat eine gelblich-olivengrüne Farbe, die an der Luft bläulich-grün wird. Hat die Küpe dagegen eine fehlerhafte Beschaffenheit, so kann diese hauptsächlich vierfacher Art seyn:

1. Die Säure hat sich in zu grofser Menge angesammelt und das Ammoniak neutralisirt, so dass es dem Indigweifs an Auflösungsmittel

[1] In der Pottaschküpe wird die Reduction des Indigs zwar nur durch Krapp und Kleie bewirkt, diese Küpe wird aber auch weit weniger lange ohne neuen Ansatz fortgeführt.

fehlt. In diesem Fall sind die blauen Adern in geringer Menge vorhanden, haben nicht das kupferige Ansehen, und vereinigen sich nur langsam oder gar nicht wieder, wenn sie durch Daraufblasen getrennt sind; die durch Schlagen erzeugten Blasen fallen schnell zusammen; ein auf die Hand gebrachter Tropfen vergrünt nur langsam und färbt die Haut nur schwach blau; eine herausgenommene Probe des Marks wird an der Luft bouteillengrün. Die Küpe muss dann mit Kalk gespeist werden, damit wieder Ammoniak frei wird. Beim Aufstreuen des Kalks auf die Oberfläche bemerkt man, dass derselbe begierig (durch die vorhandene Säure) aufgenommen wird, während die Küpe bei normalem Stande denselben nur langsam und gewissermaafsen mit Widerstreben annimmt. Es wird übrigens mit dem Zusetzen des Kalks nie absichtlich so lange gewartet, bis dieser fehlerhafte Stand der Küpe eingetreten ist, sie wird vielmehr fortwährend von Zeit zu Zeit mit etwas Kalk gespeist, so dass sie den normalen Stand wo möglich gar nicht verlässt.

2. Der Kalk ist in zu grofser Menge vorhanden, und hat das Indigweifs als basische Kalkverbindung (Indigkalk) niedergeschlagen. Bei diesem Zustand, in der Praxis das Verschwärzen oder Scharfwerden genannt, dessen mögliches Eintreten durch ein nach dem Kalkgeben auf der Oberfläche entstehendes graues Häutchen (von Indigkalk) angezeigt wird, ist das Bad bräunlich olivengrün, oder, bei höherem Grade der Verschwärzung und gegen das Licht gehalten, fast wasserhell; Adern und Blume auf der Oberfläche sind sehr vermindert oder verschwinden ganz; die Küpe hat einen scharfen ammoniakalischen Geruch. Um ihm abzuhelfen, ist es bei geringerem Grade der Verschwärzung hinreichend, die Küpe, allenfalls nach Zusatz von etwas Krapp und Kleie, einige Zeit ruhen zu lassen, ohne mit Kalk zu speisen, wobei durch die erzeugte Säure der Kalk allmälig gesättigt und das Indigweifs wieder frei gemacht wird. Bei höherem Grade der Verschwärzung genügt dies indess nicht, wahrscheinlich weil durch das Uebermaafs des Kalks die Gährung des Marks gehemmt wird. Man bringt dann einen Sack mit Kleie, an welchem ein Gewicht gehängt ist, in das Bad, so dass er bis in das Mark hinabsinkt, und lässt ihn hier liegen; die Kleie geräth alsbald in Gährung und bildet eine reichliche Menge Säure, welche den Kalk neutralisirt; zugleich tritt eine starke Gasentwickelung ein, durch welche endlich der Sack sammt dem Gewicht wieder gehoben wird, worauf man ihn, da der Zweck nun erreicht ist, aus der Küpe entfernt.

3. Die faulige Gährung des Waid hat die Oberhand, droht in volle Fäulniss überzugehen und den Indig zu zerstören. Diese Beschaffenheit, das Durchgehen der Küpe genannt, erkennt man daran, dass das Bad einen süfslichen und faden, selbst stinkenden Geruch besitzt, dass die Adern sehr breit sind, und sich beim Zerstreuen nur langsam wieder vereinigen, dass das Mark weich und von röthlicher Farbe ist (weil das in gröfserer Menge entstehende Ammoniak das Indigbraun auflöst) und dass ein eingehängtes Stück blaues Tuch (der Wächter genannt) seine blaue Farbe vermindert. Gewöhnlich entsteht sie durch Mangel an Kalk, weshalb man durch Speisen mit Kalk und Erwärmen, wodurch die Gährung ebenfalls aufgehalten wird, ihr abzuhelfen suchen muss. Ist das Mark indess schon in volle Fäulniss gerathen, was sich durch einen starken widerwärtigen Geruch offenbart, so helfen diese Mittel nicht mehr, und die Küpe ist dann unrettbar verloren.

4. Das Indigblau wird in der Küpe nicht gehörig reducirt. Dieser Fehler, bekannt unter dem Namen des **gebrochenen Grüns**, rührt entweder davon her, dass die Gährung überhaupt unterdrückt oder zu sehr vermindert ist, oder dass die saure Gährung auf Kosten der fauligen vorwaltet, und es daher dem zu bildenden Indigweiſs an Lösungsmittel fehlt. Er entsteht durch zu starke Speisung mit Kalk oder dadurch, dass die Küpe nicht gehörig warm erhalten oder dass zu oft daraus gefärbt wurde (weil dabei die Luft vermehrten Zutritt erhält und jedesmal viel Indigblau niedergeschlagen wird). Er giebt sich dadurch zu erkennen, dass das Bad dunkel olivengrün ist, dass es fast gar keine Adern zeigt, und dass die Waaren mit schmutzig graublauer Farbe herauskommen, abfärben und beim Waschen blass werden, weil sie hauptsächlich nur in dem Bade schwimmendes Indigblau aufgenommen haben. Das Mittel, ihm abzuhelfen, besteht darin, dass man die Küpe erwärmt, ihr etwas Waid zusetzt, und sie dann einige Zeit in Ruhe lässt.

2) Die **Pottaschküpe**, **indische** oder **Indig-Küpe**, *cuve d'inde, cuve d'indigo, c. à la potasse.* In dieser Küpe erfolgt die Reduction des Indigs ebenfalls durch eine Gährung, es wird ihr aber kein Waid zugesetzt, und das Auflösungsmittel des Indigweiſs ist nicht Ammoniak, sondern Pottasche. Um sie anzusetzen, werden, nach **Prechtl**, 12 Pfd. Pottasche, 4 Pfd. Krapp und 4 Pfd. Kleie in einem Kessel mit 15 bis 20 Eimern Wasser bis 95° erwärmt, diese Mischung dann in die Küpe geschüttet, welche bis auf ihre meist geringere Gröſse der Waidküpe gleich ist, darin mit 10 bis 12 Pfd. vorher zum Brei gemahlenen Indig gut zusammengerührt, und dann so viel warmes Wasser hinzugefügt, dass die Küpe, welche bei den angenommenen Mengen etwa 30 bis 36 Eimer fassen würde, bis 4 Zoll vom Rande gefüllt wird. Die Küpe wird dann zugedeckt und stehen gelassen, während ihr Inhalt fortwährend auf 35° bis 45° warm erhalten wird. Nach 12 Stunden wird sie umgerührt, und dies mit Zwischenzeiten von 12 Stunden wiederholt, bis das Bad eine grünlich-gelbe Farbe, und auf der Oberfläche eine wohl ausgebildete Blume zeigt, als Kennzeichen, dass die Reduction und Auflösung des Indigs beendet ist. Wenn dies eingetreten ist, was nach einem bis zwei Tagen zu geschehen pflegt, wird die Trift in die Küpe eingesenkt, und dann in gleicher Art, wie aus der Waidküpe, daraus gefärbt. Nach dem Färben rührt man die Küpe jedesmal um und erhält sie fortwährend in der erwähnten Temperatur. Von Zeit zu Zeit, in dem Maaſse wie ihr Färbevermögen und die Gährung geringer werden, wird sie mit Indig gespeist oder ihr 3 Pfd. Pottasche, 1 Pfd. Krapp und 1 Pfd. Kleie, die man mit einer Portion Wasser bis 95° erwärmt hat, zugefügt, in welcher Art man sie fortführt, bis die Gährungsfähigkeit des Bodensatzes erschöpft ist und das Bad aufhört, ein lebhaftes Blau zu geben, worauf die Küpe entleert und neu angesetzt wird. — Nach einer anderen Vorschrift nimmt man zum Ansatz dieser Küpe auf 12 Pfd. Indig 8 Pfd. Krapp, 8 Pfd. Kleie und 24 Pfd. Pottasche, erwärmt im Anfang auf 50°, und fügt nach 36 Stunden noch 12 Pfd. und nach 48 Stunden abermals 12 Pfd. Pottasche hinzu; nach 3 Tagen ist dann die Küpe zum Färben bereit. Zuweilen wird auch nach beendeter Reduction etwas Kalk zugesetzt, wodurch dann das Indigbraun, welches von der Pottasche gelöst wird und das mittelst dieser Küpe erzeugte Blau dunkler macht, mehr oder weniger niedergeschlagen und die Farbe lichter gemacht wird.

Man benutzt diese Küpe statt der Waidküpe, hauptsächlich (z. B. zu Elbeuf und Louviers in Frankreich) zum Färben des Tuchs, um recht dunkel und rein blau zu färben, auch für dunkelblaue Farbe auf Seide, wozu sie meist in kleinerer Menge angesetzt wird. Sie giebt eine dunklere Farbe als die Waidküpe und es läſst sich darin schneller ausfärben, weil das Bad viel concentrirter ist. Sie ist zwar etwas kostspieliger wie die Waidküpe, hat aber vor dieser darin einen wesentlichen Vorzug, dass sie leichter zu führen und nicht den Unfällen ausgesetzt ist, welche bei der Waidküpe durch ein Uebermaaſs des Kalks oder des Waid entstehen können. Auch ist das in ihr gefärbte Tuch besser durchgefärbt, und verliert beim nachherigen Reinigen weniger Pigment, wie das in der Waidküpe gefärbte. *Schn.*

Indigleim s. Indigo.

Indigo, Indig. Dieser herrliche blaue Farbstoff, welcher hinsichtlich der Schönheit und Aechtheit unter den vegetabilischen Pigmenten eine der ersten Stellen einnimmt, wurde zwar in der Form von Waid, in welchem die färbende Materie ebenfalls Indigblau ist, schon von Alters her benutzt; der eigentliche, in auſsereuropäischen Ländern erzeugte Indigo ist indess in Europa erst seit der Mitte des 16. Jahrhunderts in Anwendung, indem er um diese Zeit zuerst von den Holländern in gröſserer Menge aus Ostindien eingeführt wurde. Trotz der wegen seiner vermeintlichen Giftigkeit im Anfange gegen seine Anwendung erlassenen Verbote der Regierungen wurde seine Benutzung bald allgemein, und gegenwärtig hat er den Waid fast ganz verdrängt, so dass derselbe nur noch als Zusatz zur Waidküpe, und auch hier weniger wegen seines Gehaltes an Farbstoff, als vielmehr um als Material zur Gährung zu dienen, Anwendung findet. Der Indigo war übrigens den alten Griechen und Römern schon bekannt, wurde aber, wie es scheint, von ihnen hauptsächlich nur zum Malen benutzt; sie bezogen ihn aus Asien (Indien) und nannten ihn *Indicum* (*scil. pigmentum*), woraus nachher der Name Indigo entstanden ist.

Der Indigo des Handels ist ein Gemenge verschiedener Stoffe, welche weiterhin im Einzelnen anzuführen sind. Der Stoff, welchem er seine blaue Farbe verdankt und welcher beim Färben mit Indigo wirksam ist, ist das Indigblau (s. d. Art.). Dasselbe hat im reinen Zustande die Zusammensetzung $C_{16}H_5NO_2$ und besitzt die Eigenschaft, in Wasser, Weingeist, verdünnten Säuren und Alkalien sich nicht aufzulösen, aber in Berührung mit Stoffen, welche reducirend wirken, und deshalb eine Wasserzersetzung zu veranlassen im Stande sind, noch 1 Aeq. Wasserstoff aufzunehmen, und dadurch in einen farblosen Körper, Indigweiſs $= C_{16}H_6NO_2$ (s. d. Art.), überzugehen, welcher in gelöster Form erhalten werden kann. Das Indigweiſs, in Wasser ebenfalls unlöslich, wird nämlich von alkalischen Flüssigkeiten mit gelber Farbe aufgelöst; es entsteht daher aus dem Indigblau auch nur dann, wenn auſser der reducirend wirkenden Substanz zugleich ein Alkali damit in Berührung gebracht wird. Wird eine solche Auflösung von Indigweiſs der Luft ausgesetzt, so nimmt es den Sauerstoff derselben mit groſser Schnelligkeit auf und verwandelt sich unter Abscheidung von 1 At. Wasser in Indigblau, welches als blaues Pulver gefällt wird.

Das Indigpigment scheint im Pflanzenreiche eine nicht geringe Ver

breitung zu haben, wenigstens hat man es bereits in vielen und den verschiedensten Familien angehörenden Pflanzen aufgefunden. In gröfster Menge findet es sich in den verschiedenen Arten der Gattung *Indigofera* (Indigpflanze, Anilpflanze), welche der Familie der Papilionaceen angehört und in den wärmeren Climaten einheimisch ist. Nächstdem ist es enthalten im Waid (*Isatis tinctoria*, Fam. der Cruciferen), in verschiedenen Arten von *Polygonum*, namentlich *P. tinctorium* (Fam. d. Polygoneen), im *Nerium tinctorium* (*Whrithia tinctoria*, Fam. d. Apocyneen), in mehreren der warmen Zone angehörenden Orchideen [1]), wie *Tankervillia cautonensis*, verschiedene Arten von *Limodorum etc.*, ferner in *Asclepius tingens*, *Marsdenia tinctoria*, *Spilanthus tinctorius etc.* Alle diese Pflanzen enthalten, wie es scheint, das Indigpigment im farblosen Zustande, als Indigweifs, in ihrem Saft aufgelöst. Wird ein Stengel oder Blatt einer solchen Pflanze abgeschnitten, und der Schnitt der Luft ausgesetzt, so färbt er sich blau; dasselbe geschieht, nach Marquart, mit den milchweifsen Kronenblättern von *Limodorum veratrifolium*; wird der Saft der Pflanzen ausgepresst, oder dieselben mit luftfreiem Wasser ausgezogen, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher an der Luft Indigblau sich niederschlägt. Da das Indigweifs in Wasser unlöslich ist, so muss es in dem Safte mit einer andern Substanz verbunden seyn, welche seine Lösung vermittelt. Wahrscheinlich ist diese Substanz Kalk oder ein Alkali, indess fehlt es darüber an directen Angaben. Nach Chevreul, welcher den Saft des Waids untersuchte, reagirt derselbe im frischen Zustande neutral, wird aber beim Stehen bald sauer.

Der im Handel vorkommende Indigo wird in den aufsereuropäischen Ländern hauptsächlich aus verschiedenen Arten der Gattung Indigofera gewonnen, welche zu diesem Zweck in Ost- und Westindien, in Süd- und Mittelamerika, auf Madagascar, Isle de France, in Aegypten und anderen Gegenden von Afrika cultivirt werden. In Ostindien wird aufserdem auch *Nerium tinctorium* auf Indig benutzt. In Europa hat man zwar vielfach versucht, aus dem Waid und aus *Polygonum tinctorium* Indig zu gewinnen, und dadurch den ausländischen Indig zu ersetzen, es hat sich indess dabei gezeigt, dass die Ausbeute an Indig bei diesen Pflanzen verhältnissmäfsig sehr gering ist — nach Chevreul liefert der Waid nur ungefähr $^1/_{30}$ so viel Indigo, wie ein gleiches Gewicht der Indigofera, und in den kälteren Gegenden Europas ist sein Gehalt an Indig noch viel geringer — und die Gewinnung des Indigs aus denselben ist deshalb bis jetzt nirgends im Grofsen dauernd in Ausführung gekommen. Unter Verweisung auf die Art. Waid und Polygonum wird daher hier nur die Gewinnung des Indigs aus der Indigofera beschrieben. Die zahlreichen Arten dieser Gattung sind im Allgemeinen strauchartige, 3 bis 5 Fufs hohe Pflanzen mit gefiederten Blättern, ähnlich denen der Akacie, und Blüthen, die zu langen achselständigen Trauben vereinigt sind. Sie gedeihen nur in einem warmen Clima und häufiger Sonnenschein begünstigt die Entwickelung des Farbstoffs, öfterer Regen dagegen, welcher im Uebrigen ein üppiges Wachsthum der Indigpflanzen bewirkt, verringert den Gehalt an demselben. Sie liefern überdies je nach der Art den Indig in verschiedener Menge und, in Folge der gleichzeitigen Ausscheidung anderer Bestandtheile, von ungleicher Güte. Die Arten, welche hauptsächlich angebaut werden, sind folgende:

[1]) Buchn. Repert. Bd. VII. p. 1 und Pharm. Centralbl. 1845 p. 207.

I. tinctoria in Ostindien und Südamerika, auf St. Domingo, Madagascar, Isle de France, liefert eine beträchtliche Menge Indigo, aber nicht von der vorzüglichsten Qualität. *I. disperma*, in Ostindien und Amerika; sie liefert einen besseren Indig, namentlich die Sorte, welche unter dem Namen Guatemala-Indigo vorkommt. *I. Anil*, in denselben Ländern und auf den Antillen, liefert ebenfalls einen feineren Indig. *I. argentea*, in Ostindien, Amerika und Aegypten, liefert weniger Indig, als die vorhergehenden Arten, aber von vorzüglicher Qualität. *I. pseudotinctoria*, in Ostindien, soll den schönsten Indig geben. Obschon die Indigpflanzen perennirend sind, so werden sie doch jährlich aufs Neue aus Samen gezogen, weil bei diesem Verfahren eine gröfsere Ausbeute an Indig erzielt wird. Man säet sie nach der Regenzeit, im März oder April, worauf die Indigpflanzen rasch heranwachsen, und nach Verlauf von 2 bis 3 Monaten zum ersten Mal geerntet werden. Der günstigste Zeitpunkt der Ernte ist der, wo die Blüthen aufzubrechen beginnen, indem um diese Zeit die Pflanzen am reichsten an Farbstoff sind. Bei der Ernte werden sie mit einer Sichel dicht am Boden abgeschnitten. Die dabei stehen bleibenden Wurzelstöcke treiben Schösslinge, die nach gehöriger Entwickelung ebenfalls abgeschnitten werden und eine zweite Ernte geben, und in gleicher Art findet in Ostindien noch eine dritte und oft sogar eine vierte Ernte statt, während man in Amerika es bei zwei Ernten bewenden lässt. Die erste Ernte liefert immer die gröfste Menge Indigo, die folgenden werden dagegen im Ertrage immer ärmer.

Die abgeschnittenen Stengel und Blätter werden entweder im frischen Zustande, oder nach vorausgegangenem Trocknen zur Gewinnung des Indigs benutzt. Im ersteren Falle, welcher der häufigere zu seyn scheint, bringt man die Indigpflanzen gleich nach der Ernte in einen hölzernen oder gemauerten, etwa 20 Fufs langen und breiten und 3 Fufs tiefen Behälter, die Gährungsküpe, füllt denselben bis dicht unter den Rand damit an, und übergiefst die Pflanzen mit Wasser, bis dasselbe einige Zoll hoch darüber steht. Durch Bretter oder Bambusgeflecht, die auf die Pflanzen gelegt und in geeigneter Art niedergehalten werden, wird bewirkt, dass sie mit Flüssigkeit bedeckt bleiben und nicht durch die nachfolgende Gasentwickelung aus derselben herausgehoben werden. So vorgerichtet, lässt man das Ganze ruhig stehen. Der Saft der Indigpflanzen wird dabei allmälig durch das Wasser verdrängt, mischt sich mit demselben, und seine Bestandtheile, namentlich das Indigweifs, werden von dem Wasser aufgelöst, und hierin besteht der wesentliche Zweck der Behandlung in der Gährungsküpe. Zugleich tritt aber nach kurzer Zeit mit gewissen Saftbestandtheilen eine Gährung oder freiwillige Zersetzung ein, die meist blofs als ein begleitender Nebenumstand angesehen wird, wahrscheinlich aber für die Indig-Gewinnung doch nicht ganz unwesentlich ist. Diese Gährung giebt sich dadurch zu erkennen, dass eine grofse Menge Gas entwickelt wird, welches ein Steigen der Masse und die Hebung der Pflanzen bewirkt und auf der Oberfläche einen starken Schaum hervorbringt, und dass die Flüssigkeit zugleich einen eigenthümlichen Geruch annimmt. Das entwickelte Gas enthält nach angestellten Versuchen keine brennbaren Bestandtheile, sondern besteht aus Kohlensäure, Stickstoff- und Sauerstoffgas, und zwar, wenn die Gährung etwa zur Hälfte beendet ist, aus 27,5 Kohlensäure, 66,7 Stickstoff und 5,8 Sauerstoff, gegen das Ende der Gährung dagegen aus 40,5 Kohlensäure, 55,0 Stickstoff und 4,5

3*

Sauerstoff. Bei dieser Gährung wird hiernach aus gewissen Saftbestandtheilen neben andern unbekannten Producten Kohlensäure gebildet; der dazu nöthige Sauerstoff wird theils der vom Wasser absorbirten oder von den Pflanzen mit eingeschlossenen Luft entnommen, deren Stickstoff nebst dem Rest des Sauerstoffs zum Theil mit der Kohlensäure entweicht, theils stammt er offenbar aus den organischen Materien selbst oder aus zersetztem Wasser her, da nach den vorstehenden Zahlen die Kohlensäure, namentlich zu Ende des Processes, weit mehr Sauerstoff enthält, wie dem verschwundenen Antheile desselben in der entwickelten Luft entspricht. Das Indigpigment ist nun zwar als Indigweifs in den Pflanzen enthalten, und es bedarf daher, um dasselbe aufzulösen, keiner reducirenden Wirkung, gleichwohl ist aber dieser Vorgang wahrscheinlich wesentlich, um die ganze vorhandene Menge des Indigs zu gewinnen. Durch den Luftgehalt des Wassers muss nämlich theils in den Pflanzen selbst, theils in der Auflösung ein Antheil Indigweifs in Indigblau verwandelt und als solches niedergeschlagen werden, und dieser Antheil würde, wenn er nicht wieder zu Indigweifs reducirt und als solches gelöst würde, unbenutzt verloren gehen. Die Gährung dient nun wahrscheinlich dazu, diese Reduction zu bewirken, indem Wasser zersetzt und dessen Sauerstoff zur Bildung von Kohlensäure aus irgend einem der übrigen Saftbestandtheile verwendet wird, während der Wasserstoff mit dem Indigblau zusammentritt und dasselbe zu Indigweifs regenerirt. Vielleicht hat die Gährung aufserdem noch den Erfolg, dass aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen Ammoniak erzeugt und dadurch eigentlich dem Indigweifs das Auflösungsmittel geliefert wird, worüber sich indess nichts Gewisses sagen lässt, da nach einigen Angaben der gährende Saft sauer reagirt, während er nach anderen geradezu einen ammoniakalischen Geruch besitzen soll. Das Einweichen der Pflanzen in der Gährungsküpe wird fortgesetzt, bis die Gährung und das Steigen der Masse nachlässt und der Schaum sich vermindert und eine purpurne oder kupferrothe Farbe, als Zeichen der Ausscheidung von Indigblau, angenommen hat. Das Eintreten dieses Zeitpunktes dauert je nach den äufseren Umständen, der Temperatur (die im Mittel $= 29^0$ bis 30^0 ist), dem Wind, welcher die Verdunstung und dadurch die Abkühlung mehr oder weniger befördert etc., kürzere oder längere Zeit, im Allgemeinen etwa 12 bis 15 Stunden. Sobald er eingetreten ist, wird das Einweichen und die Gährung sogleich unterbrochen, weil bei weiterem Fortgange derselben auch das Indigweifs der Zersetzung unterliegen und dadurch theilweise verloren gehen würde. Die über den Pflanzen stehende Flüssigkeit wird nun durch Hähne, welche in der Gährungsküpe angebracht sind, in einen niedriger stehenden Behälter, die S c h l a g k ü p e, welcher in Form und Dimensionen der Gährungsküpe ähnlich ist, abgezapft. Die in der Gährungsküpe zurückbleibenden Pflanzen, welche noch grün sind und durch die Behandlung in derselben 12 bis 14 Proc. an festen Bestandtheilen verloren haben, werden herausgenommen und nach dem Trocknen als Brennmaterial benutzt, die Küpe dagegen mit frischen Pflanzen beschickt und dieselben neuerdings dem Einweichen und der Gährung unterworfen etc.

Die in die Schlagküpe abgezapfte Flüssigkeit ist klar, von grünlich gelber Farbe und 1,0015 bis 1,003 specif. Gewicht. Sie wird nun der zweiten Hauptoperation, der Ausscheidung des als Indigweifs aufgelösten Pigments als Indigblau, unterworfen. Das Wesentliche dieser Operation

besteht darin, dass die Flüssigkeit von Arbeitern, gewöhnlich 10 Mann, mit hölzernen Schaufeln, die nach Art der Ruderstangen geführt werden, anhaltend bewegt oder geschlagen wird. Dieses Schlagen hat theils zum Zweck, das Entweichen der absorbirten Kohlensäure zu befördern, und dafür die Flüssigkeit mit der Luft, deren Sauerstoff zur Bildung des Indigblaus nothwendig ist und in grofser Menge von der Flüssigkeit absorbirt wird, in vielseitige Berührung zu bringen, also die Abscheidung des Indigblaus zu beschleunigen, theils dient es dazu, dem Indig-Niederschlag eine solche Aggregatform zu ertheilen, dass er sich rasch und vollständig aus der Flüssigkeit absetzt, und daher leicht und ohne Verlust von derselben getrennt werden kann. Ohne das Schlagen würde er nämlich mehr oder weniger in der Flüssigkeit suspendirt bleiben, und nur schwierig und mit Verlust von derselben zu trennen seyn; durch das Schlagen wird dagegen bewirkt, dass er sich zusammenballt, eine mehr flockige Beschaffenheit annimmt und sich vollständig absetzt, so dass eine klare Flüssigkeit übrig bleibt. Um die richtige Beschaffenheit des Niederschlags zu erlangen, darf das Schlagen, welches im Allgemeinen $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden dauert, weder zu kurze noch zu lange Zeit fortgesetzt werden, weil durch zu langes Schlagen der Niederschlag sich wieder zerschlämmen würde; dass sie erlangt ist, erkennt man daran, dass der Niederschlag aus dichten, gewissermafsen körnigen Partikeln von der Gröfse feiner Sandkörner besteht, die sich nach dem Aufrühren rasch wieder absetzen und eine klare Flüssigkeit übrig lassen. Zuweilen gelingt es nicht, diesen Erfolg zu erreichen, und namentlich ist eine zu lang fortgesetzte Gährung hierfür ein Hinderniss. In einem solchen Falle hilft man sich dadurch, dass man die Flüssigkeit in der Schlagküpe mit einer gewissen Menge Kalkwasser vermischt; der Kalk bildet mit einem andern Bestandtheile derselben, wahrscheinlich dem weiterhin anzuführenden Indigleim, eine unlösliche Verbindung, welche, indem sie sich ausscheidet, in ähnlicher Wirkungsart, wie gerinnendes Eiweifs, den fein zertheilten Indig-Niederschlag einhüllt und zu Flocken vereinigt, so dass er sich nun leicht von der Flüssigkeit absondert. Oft mag jedoch auch, ohne dass es für diesen Zweck nöthig wäre, Kalk hinzugesetzt werden, wodurch dann natürlich zwar die Indigmenge gröfser ausfällt, die Qualität aber in demselben Maafse geringer wird. Statt Kalk soll zuweilen auch Kali oder Natron zugesetzt werden, wodurch dann aber wahrscheinlich Kalk aus der Flüssigkeit gefällt und dadurch derselbe Erfolg erzielt wird. Wenn kein Kalk oder Alkali zugesetzt wird, beträgt die Menge des ausgeschiedenen Indigs von 1000 Th. Flüssigkeit im günstigsten Falle 0,75, gewöhnlich aber nur etwa 0,5 Th. Hat der ausgeschiedene Indig die richtige Beschaffenheit erlangt, so lässt man die Mischung in Ruhe, bis er sich zu Boden gesetzt hat, zapft dann die überstehende Flüssigkeit möglichst ab und bringt den breiförmigen Niederschlag zunächst in einen anderen, als Vorrathsbehälter dienenden Kasten. Die weitere Behandlung besteht nun entweder blofs darin, dass man ihn auf gleich anzugebende Art trocknet, oder er wird noch einer besonderen Operation, nämlich dem Auskochen mit Wasser, unterworfen. In diesem Falle bringt man den Indigbrei in einen Kessel, welcher Wasser enthält, und lässt ihn kurze Zeit mit demselben kochen, bis der anfangs entstehende Schaum verschwunden ist und die Masse ein gewissermafsen öliges Ansehen hat. Der Indig soll dadurch von einem Antheil gelben Extractivstoffs (Indigleim?) befreit werden,

und zugleich eine gleichförmigere dichtere Beschaffenheit und eine lebhaftere Farbe annehmen. Nach beendetem Kochen bringt man den Inhalt des Kessels in einen flachen Kasten, dessen durchlöcherter Boden mit Baumwollenzeug bedeckt ist, und filtrirt dadurch das Wasser von dem Niederschlag ab, indem man es in den Kasten zurückpumpt, bis es klar abfliefst. Die abgetropfte Masse bringt man dann in starke Beutel, und befreit sie durch Pressen von einem ferneren Antheil des Wassers, worauf sie mittelst eines Messingdrahts in Stücke zerschnitten, und diese auf Horden an der Luft oder in einem Trockenhaus vollends getrocknet werden.

Die zweite Methode der Indiggewinnung, die Ausziehung aus den getrockneten Pflanzen, soll hauptsächlich auf der Küste von Koromandel üblich seyn, und darin ihren Grund haben, dass die dort gezogenen Pflanzen viele schleimige und extractiv stoffartige Bestandtheile enthalten, welche bei der Gährung der frischen Pflanzen das Indigpigment aufgelöst erhalten, so dass sich wenig oder gar nichts davon abscheidet. Wahrscheinlicher dürfte es indess seyn, dass eben dieser gröfsere Gehalt an derartigen Stoffen einen rascheren Verlauf der Gährung bedingt und diese sich schneller auch auf das Pigment verbreitet, so dass es schwer ist, sie in dem richtigen Moment, wo das Pigment zwar gelöst, aber noch nicht durch die Gährung zersetzt ist, zu unterbrechen. Jedenfalls scheint dieses Verfahren insofern vortheilhaft zu seyn, als man den ganzen Ertrag der verschiedenen Ernten vereinigen und vorläufig sammeln kann, um dann zu gelegener Zeit den Indig daraus abzuscheiden. Bei Befolgung desselben werden die abgeschnittenen Pflanzen möglichst rasch an der Luft getrocknet, weil sie sonst schwarz werden und verderben. Dann werden die Blätter durch Dreschen von den Stengeln befreit, nochmals getrocknet, gröblich gemahlen, fest in Kisten eingepackt und so vorläufig in den Magazinen aufbewahrt. Dabei erleiden sie eine Gährung oder eine gewisse, nicht weiter bekannte chemische Veränderung, durch welche das Pigment, welches unmittelbar nach dem Trocknen nicht durch Wasser aus den Blättern ausgezogen werden kann, durch Maceriren mit Wasser ausziehbar wird. Diese Gährung ist von einer geringen Temperaturerhöhung und der Entwickelung von Kohlensäure begleitet, und die grüne Farbe der Blätter geht dabei in eine blaugraue über. Mit der blaugrauen Farbe, die nach etwa vier Wochen erscheint, ist der Zeitpunkt eingetreten, in welchem das Pigment sich durch Wasser ausziehen lässt und die gröfste Ausbeute erhalten wird; wartet man damit noch viel länger, so fällt diese immer geringer aus, indem wahrscheinlich durch fortschreitende Gährung das Pigment selbst zersetzt wird. Soll die Ausziehung desselben beginnen, so bringt man die getrockneten Blätter in die Einweichküpe, übergiefst sie mit dem 4- bis 5fachen Volum Wasser, mit welchem man sie öfters umrührt, und lässt sie damit zwei Stunden lang maceriren. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit, die nun eine Auflösung von Indigweifs ist, durch ein Seihetuch in die Schlagküpe abgezapft, und hier in angegebener Art, meist unter Zusatz von Kalkwasser, geschlagen und auf Indig zu Gute gemacht. 100 Pfund trockene Blätter sollen $1\frac{3}{4}$ bis 2 Pfund Indig liefern, letzte Menge jedoch nur die Blätter von der ersten Ernte.

Der Indigo ist, wie angeführt, ein Gemenge verschiedener Stoffe, dessen Werth als Färbe-Material lediglich durch seinen Gehalt an Indigblau bedingt wird. Er enthält aufser Indigblau verschiedene andere organische Materien, die aus dem Saft sich mit niederschlugen, und aufser-

dem in gröfserer oder geringerer Menge unorganische Stoffe, die beim Verbrennen des Indigs als Asche zurückbleiben, und theils aus der Indigpflanze und dem zur Ausziehung verwendeten Wasser herstammen, theils, wie der Kalk — welcher übrigens, abgesehen von dem absichtlichen Zusatz, schon aus dem Saft und dem Wasser in gewisser Menge in den Indig übergeht — bei der Bereitung zugesetzt wurden, abgesehen davon, dass der Indigo zuweilen geradezu mit Erde, Asche, Kreide, Stärke etc. verfälscht wird. In einer Indigsorte, welche als unverfälscht anzusehen war, fand Chevreul 12 Proc. durch Wasser ausziehbare Stoffe, bestehend aus Gummi, Extractivstoff, einer eigenen grünen Substanz, welche bei der trockenen Destillation Ammoniak entwickelte, jedoch nicht in allen Indigsorten vorkam, und Salzen von Kali, Kalkerde und Talkerde, deren Säure zum Theil Phosphorsäure war. Aus dem Rückstande löste kochender Alkohol 30 Proc. auf, welche aus einem rothen harzähnlichen Stoffe nebst einer geringeren Menge der grünen Substanz und etwas Indigblau bestand. Durch Behandlung mit Salzsäure wurden darauf 2 Proc. kohlensaure Kalkerde, 2 Proc. Thonerde und Eisenoxyd und 6 Proc. einer nicht näher bestimmten organischen Substanz ausgezogen. Die übrig bleibenden, hauptsächlich aus Indigblau bestehenden 48 Proc. hinterliefsen beim Verbrennen 3 Proc. aus Kieselsäure oder einem Silicat bestehender Asche. Nach Berzelius, welcher den Indig am ausführlichsten untersuchte, enthält derselbe aufser Indigblau und vielleicht noch anderen in geringerer Menge vorkommenden Materien hauptsächlich drei verschiedene organische Stoffe, denen er die Namen Indigleim, Indigbraun und Indigroth beilegte, welches letztere mit dem rothen Harz von Chevreul identisch ist. Diese drei Stoffe sind in Wasser in geringer Menge löslich, weshalb Indigo beim Digeriren mit Wasser diesem eine gelbgrüne Farbe ertheilt, und die filtrirte Flüssigkeit nach dem Verdunsten einen geringen Rückstand lässt. Die Löslichkeit in Wasser ist indess so gering, dass sie dadurch nicht vollständig aus dem Indig ausgezogen werden können. Um sie von einander zu trennen, wird der fein zerriebene Indigo, nach Berzelius, nach einander mit einer verdünnten Säure, mit Kali und dann mit Alkohol ausgezogen, worauf der ungelöste Rückstand hauptsächlich aus Indigblau besteht, welches daraus auf die im Art. Indigblau angegebene Art rein dargestellt werden kann.

Durch Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure wird zunächst der Indigleim ausgezogen, so genannt, weil er durch seinen Stickstoffgehalt und durch sein Verhalten zu Reagentien dem Pflanzenleim ähnlich ist, von welchem er aber wieder durch die Eigenschaft, nicht klebrig zu seyn und durch seine Löslichkeit in Wasser sich unterscheidet. Das Ungelöste wird einige Male mit Wasser ausgekocht und auf einem Filter gewaschen, wodurch gewöhnlich der gröfsere Antheil des Indigleims ausgezogen wird, da er in sehr saurem Wasser weniger löslich ist. Ein Antheil Indigleim bleibt indess in dem Indig zurück und wird erst durch die Behandlung mit Kali ausgezogen. Die brandgelbe Auflösung wird, wenn man Schwefelsäure genommen hat, mit kohlensaurem Kalk gesättigt, der ausgeschiedene Gyps abfiltrirt, die Flüssigkeit verdunstet, und der Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher den Indigleim daraus auszieht. Nach dem Verdunsten des Alkohols bildet er eine gelbe oder gelbbraune durchsichtige und glänzende firnissähnliche Masse, die sich in Wasser leicht wieder löst und im Ge-

schmack mit Fleischextract Aehnlichkeit hat. Beim Erhitzen schmilzt er, brennt mit Flamme und lässt eine weiſse Asche zurück. Bei der trockenen Destillation giebt er ein braunes übelriechendes Oel und ein stark ammoniakalisches Wasser. Seine Lösung in Wasser giebt mit Gerbsäure, Quecksilberchlorid, Kaliumeisencyanür, essigsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Eisenoxyd weiſse oder gelblich-weiſse Niederschläge, von denen der durch Quecksilberchlorid und durch Gerbsäure bei Vorhandenseyn freier Säure nicht oder nur theilweise entstehen, der durch Kaliumeisencyanür zu bildende dagegen nur bei Zusatz von freier Säure zum Vorschein kommt. Mit Säuren und mit Alkalien geht der Indigleim Verbindungen ein, und concentrirte Schwefelsäure löst ihn auf, ohne geschwärzt zu werden.

Das Indigbraun ist in dem Indig in gröſserer Menge wie der Indigleim enthalten und in demselben, nach Berzelius, bisweilen mit Kalkerde, bisweilen mit einer organischen Säure verbunden. Um es auszuziehen, wird der mit einer Säure behandelte Indigo mit einer concentrirten Lauge von Kali übergossen und gelinde erhitzt, wobei die Masse schwarz wird und in dem Maaſse, wie das Indigbraun sich löst, zu einem lockern Magma aufschwillt. Beim Filtriren geht die Lösung als schwarzbraune, äuſserst langsam filtrirende Flüssigkeit durch. Verdünnt man sie dagegen vorher mit Wasser, oder wäscht man den auf dem Filter gebliebenen Indigo aus, so ist die filtrirte Flüssigkeit grün oder blaugrün, weil sie dann etwas Indigblau theils höchst fein suspendirt, theils im aufgelösten Zustande enthält, indem die verdünnte alkalische Lösung des Indigbraun die Eigenschaft besitzt, das Indigblau in geringer Menge anfzulösen [1]). Wird die Flüssigkeit mit Schwefelsäure vermischt, so wird das Indigbraun als gallertartiger braunschwarzer oder fast schwarzer Niederschlag gefällt, und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit kann dann durch Sättigen mit kohlensaurem Kalk, Abdampfen und Ausziehen mit Alkohol noch ein Antheil Indigleim, welcher durch die Säure nicht ausgezogen war, abgeschieden werden. Die dunkle Farbe des gefällten Indigbraun rührt von beigemengtem Indigblau her. Um es davon zu befreien, wird es in kohlensaurem Ammoniak aufgelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, und der Rückstand wieder mit wenigem Wasser behandelt. Dieses löst dann Indigbraun in Verbindung mit Ammoniak auf, und lässt Indigblau mit einer Portion Indigbraun auf dem Filter zurück, welches beim Waschen wieder mit blaugrüner Farbe sich aufzulösen beginnt, wobei zuletzt ein Antheil reines Indigblau zurückbleibt. Das aus der Ammoniaklösung durch Säure wieder gefällte Indigbraun bildet einen voluminösen Niederschlag von brauner Farbe, und nach dem Trocknen eine braune amorphe und geschmacklose Masse, die beim Erhitzen verkohlt und zersetzt wird und dabei ein ammoniakalisches Wasser giebt. Es enthält einen Antheil der zur Fällung angewandten Säure in chemischer Verbindung, reagirt deshalb schwach sauer, und wird in dieser Verbindung von reinem Wasser in geringer Menge mit gelber Farbe aufgelöst; in Wasser, welches freie Säure enthält, ist es dagegen unlöslich. Von

[1]) Die von Cheuvreul in dem Wasserauszuge gefundene grüne Substanz war, nach Berzelius, wahrscheinlich eine solche Lösung von Indigblau und Indigbraun in Ammoniak, welches als Zersetzungsproduct irgend einer organischen Materie in jener Indigsorte enthalten seyn mochte.

Alkalien wird es mit tief dunkelbrauner Farbe aufgelöst, und es ist im Stande, dieselben vollkommen zu neutralisiren. Nach dem Eintrocknen bilden diese Verbindungen schwarze amorphe Massen von glasigem Bruch und schwachem unangenehmen Geschmack. Mit Kalk und Baryt bildet das Indigbraun unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen, und es lässt sich durch Kochen mit Kalkhydrat aus der Lösung in Kali vollständig ausfällen. Es zeigt hiernach im Verhalten offenbar die gröfste Aehnlichkeit mit den Humusstoffen, man muss es übrigens dahingestellt seyn lassen, ob es eine ungemengte Snbstanz ist.

Das Indigroth wird nach der Behandlung mit Säure und mit Alkali durch Alkohol von 0,83 specif. Gewicht aus dem Indig ausgezogen. Da es sehr schwer löslich ist, so ist ein öfteres Kochen mit neuen Portionen Alkohol nöthig, um es vollkommen auszuziehen. Die Lösungen haben eine dunkelrothe Farbe; geht diese in Blau über, so ist dies ein Beweis, dass das Indigroth ausgezogen ist und nur noch etwas Indigblau von dem Alkohol gelöst wird. Wird der Alkohol von der Lösung partiel abdestillirt, so scheidet sich ein Theil des Indigroth als schwarzbraunes Pulver ab. Die rückständige Flüssigkeit, davon abfiltrirt und verdunstet, lässt ein salzartiges Extract zurück, welches eine Verbindung von Indigroth und Indigbraun mit Alkali ist. Löst man dasselbe wieder in Wasser und vermischt es mit Essigsäure, so werden Indigroth und Indigbraun ausgeschieden, letzteres bleibt aber zum Theil in der überschüssigen Säure gelöst, oder kann doch ziemlich vollständig durch Waschen mit Wasser entfernt werden, worauf das Indigroth durch Auflösen in Alkohol gereinigt wird. Es bildet ein rothbraunes Pulver oder, nach dem Verdunsten der Alkohollösung zur Trockne, eine dunkelbraune firnissähnliche Masse, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, mit welchen letzteren es sich, auch wenn man es in weingeistiger Lösung damit zusammenbringt, durchaus nicht verbindet. Von Alkohol und von Aether wird es mit tief dunkelrother Farbe aufgelöst, jedoch in geringer Menge, und von Aether mehr wie von Alkohol. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine dunkelgelbe Lösung, die durch Verdünnen mit Wasser leicht gefällt wird. Digerirt man diese verdünnte Auflösung einige Zeit mit Wolle, so wird sie farblos, und die Wolle färbt sich schmutzig gelbbraun bis roth. Beim Erhitzen im luftleeren Raum zeigt das Indigroth ein merkwürdiges Verhalten. Es wird nämlich, jedoch unter partieller Verkohlung, theils unverändert sublimirt, theils verwandelt es sich in ein Sublimat von farblosen Krystallen. Diese Krystalle können durch Waschen mit Alkohol, worin sie weniger leicht, wie das Indigroth löslich sind, von diesem befreit und dann durch nochmaliges Sublimiren im luftleeren Raum rein dargestellt werden, worauf sie schneeweifs sind und glänzende, durchsichtige, jedoch nur mikroskopische Nadeln bilden. Der Körper, aus dem sie bestehen, und der ein durch die Wärme gebildetes Zersetzungsproduct des Indigroth, und nicht in diesem schon enthalten zu seyn scheint, ist geschmack- und geruchlos, von neutraler Reaction und unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren. Von Aether und Alkohol wird er langsam aufgelöst; diese Lösung hat, vermuthlich durch anhängendes Indigroth, eine braungelbe Farbe, und giebt beim freiwilligen Verdunsten kleine, durchsichtige, farblose Krystallkörner. Verdünnte Salpetersäure färbt ihn augenblicklich roth, und wenn man die Säure abgiefst, und den rothen Stoff mit Alkohol oder

Aether behandelt, so verhält er sich völlig wie wiederhergestelltes Indigroth, so dass es scheint, dass der farblose Körper durch Salpetersäure unter Aufnahme von Sauerstoff wieder in dieses übergeführt wird.

Die angeführten Gemengtheile des Indigs gehen je nach der botanischen Species, aus welcher er dargestellt wird, dem Klima, Boden, dem Verfahren und den Zusätzen bei der Gewinnung etc. in verschiedener Menge in den Indig ein, so dass derselbe in seinem Gehalte an Indigblau aufserordentlich variirt. Es giebt Indigsorten, die nur 20 Proc. oder noch weniger Indigblau enthalten, während dasselbe in anderen 75 bis 80 Procent ausmacht; im Mittel beträgt der Gehalt an demselben etwa 40 bis 50 Procent. Die Sorten des Indigs erhalten ihre Benennung nach den Orten ihrer Gewinnung oder Versendung, und man unterscheidet darnach z. B. Bengal, Madras, Java, Manilla, Isle de France, Guatemala, Caraccas, Brasil, Carolina, ägyptischen Indigo u. a. m. Die reichhaltigste und daher am meisten geschätzte Sorte ist der Bengal-Indigo, welcher besonders in den Districten Kischenagar, Jessore und Murschedabad gewonnen wird, und meist in würfelförmigen Stücken in den Handel kommt, und nächstdem der aus verschiedenen Theilen Mittelamerikas herstammende Guatemala, welcher in unregelmäfsig gestalteten Stücken vorkommt. Jede dieser Sorten zerfällt nach dem Ansehen und dem Gehalt, zum Theil auch nach Eigenthümlichkeiten bei der Darstellung, in Unterabtheilungen, deren Unterscheidung nur dem geübten Indigkenner möglich ist. Von dem Guatemala-Indigo unterscheidet man z. B. die drei Sorten: Flores oder Flore, Sobre, und Corte oder Cortes. Diese entstehen dadurch, dass man beim Herausnehmen des Indigbreis aus dem Sammelkasten den oberen, mittleren und unteren Theil desselben jeden für sich nimmt und weiter behandelt. Die oberste, aus den reinsten Theilen bestehende Schicht liefert als beste Sorte den Flore, die mittlere giebt den Sobre, und die unterste, am meisten mit fremdartigen Beimischungen versehene, die ordinärste Sorte, den Corte. Die Güte des Indigs lässt sich bis zu einem gewissen Grade nach seinem Ansehen beurtheilen. Er ist im Allgemeinen um so besser, je lockerer seine Masse und je specifisch leichter sie ist, da das Indigblau, in ähnlicher Art, wie Magnesia, wenn auch in geringerem Maafse, zu einer porösen leichten Masse austrocknet, während Indigleim etc. beim Trocknen zusammenschrumpft und eine mehr dichte Masse bildet, und beigemengte erdige Stoffe an sich schon ein gröfseres specif. Gewicht haben. Die besseren Sorten des Indigs sind so leicht, dass sie auf Wasser schwimmen; dichte und harte Stücke geben immer eine schlechte Beschaffenheit zu erkennen. Da die Indigstücke in Folge der Reibung während des Transports äufserlich immer wie mit einem blauen Pulver bestäubt erscheinen, auch oft, in Folge unvollständiger Austrocknung vor dem Verpacken, mit Schimmelflecken bedeckt sind, so ist zur weiteren Beurtheilung ihrer Beschaffenheit die frische Bruchfläche am besten geeignet. Diese ist bei gutem Indig matt, gewissermafsen von fein erdigem Ansehen, ganz gleichförmig und frei von gröberen oder harten Theilen, schwärzlichen Flecken und Streifen etc. Bei Berührung mit der Zunge hängt sie sich an dieselbe an, indem das Wasser von der porösen Masse absorbirt wird. Vorzüglich charakteristisch ist die Farbe der frischen Bruchfläche. Man unterscheidet danach im Allgemeinen blauen, violetten,

purpurnen oder rothen und gekupferten Indig, die hinsichtlich der Güte in dieser Ordnung auf einander folgen, und von denen jede dann wieder in Unterabtheilungen, wie superfein-blau, fein-blau, gut-blau, ordinär-blau etc. zerfällt, deren Bestimmung übrigens schwankend und willkürlich ist. Der frische Bruch zeigt nämlich eine um so reinere blaue Farbe, je gröfser der Gehalt an Indigblau ist, und damit steht dann grofse Lockerheit und ein erdiges, glanzloses Ansehen in Verbindung; durch Reiben mit einem glatten Körper, z. B. dem Nagel, nimmt die Bruchfläche dagegen einen starken metallähnlichen Glanz an, der bei einem solchen sogenannten blauen Indig mehr gold- als kupferähnlich ist. Ist dagegen der Gehalt des Indigs an den übrigen Bestandtheilen (Indigbraun, Indigroth etc.) gröfser, so erscheint die Farbe der frischen Bruchfläche mehr oder weniger deutlich violett (violetter Indigo); bei noch gröfserem Gehalt an denselben nuancirt sie entschieden in roth, was man dann Purpur oder rothen Indigo nennt. In demselben Maafse, wie die Farbe durch violett in röthlich übergeht, verliert der Bruch mehr und mehr das matte Ansehen und wird dichter und glänzender. Bei einem noch gröfseren Gehalt an Beimengungen, wodurch der gekupferte Indig oder das sogenannte Kupfer entsteht, zeigt er geradezu schon ohne vorausgegangenes Reiben einen schwachen metallischen Glanz, welcher natürlich durch Reiben weit stärker wird, aber nicht eine goldähnliche, sondern mehr eine Kupferfarbe zeigt. Was man beim Indigo gefeuert nennt, ist theils identisch mit gekupfert, insofern es sich nämlich auf das Ansehen der unveränderten Bruchfläche bezieht, und deutet dann keine vorzügliche Sorte an, theils versteht man darunter jeden Indig, welcher durch Reiben einen starken Metallglanz annimmt, was immer ein Kennzeichen nicht schlechter Beschaffenheit ist.

Die Beurtheilung der Güte des Indigs nach seinen äufseren Merkmalen setzt nicht nur viele Uebung voraus, kann also nur von solchen, die diese Uebung bereits erlangt haben, ausgeführt werden, sondern giebt auch selbst unter dieser Voraussetzung nur ein angenähertes und oft unzuverlässiges Resultat, da erfahrungsmäfsig die Preise der Indigsorten in vielen Fällen zu ihrem Gehalt an Indigblau durchaus nicht in dem richtigen Verhältniss stehen, sondern eine geringhaltige Sorte oft weit theurer wie eine bessere bezahlt wird. Man hat sich daher bemüht, Mittel aufzufinden, durch welche die Güte des Indigs mit gröfserer Genauigkeit und Sicherheit bestimmt werden kann, und hat dazu hauptsächlich folgende Verfahrungsarten oder sogenannte Indigproben in Vorschlag gebracht:

1) Nach Berzelius nimmt man ein bestimmtes Maafs möglichst gesättigtes Chlorwasser, und trägt in dasselbe in kleinen Portionen und unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange von dem zu prüfenden, vorher recht fein zerriebenen Indigo ein, als derselbe noch durch das Chlor die blaue Farbe verliert und mit gelber Farbe gelöst wird. Das Gewicht des dazu verbrauchten Indigs wird bestimmt, zu welchem Zweck man vorher eine Portion, die wahrscheinlich zu grofs ist, abwiegt, den übrig bleibenden Rest wieder wiegt, und letzteres Gewicht von dem ersteren abzieht. Man nimmt hierauf ein eben so grofses Maafs von demselben Chlorwasser, und mischt dasselbe in gleicher Art mit reinem Indigblau, oder, insofern man den Indig blofs mit einer anderen Indigsorte von schon bekanntem Gehalt vergleichen will, mit die-

ser, so lange noch eine Zerstörung der blauen Farbe erfolgt. Die dazu verbrauchte Menge wird ebenfalls dem Gewichte nach bestimmt. Aus diesen beiden Versuchen folgt dann, dass die verbrauchte Menge des Probeindigs, da sie dieselbe Menge Chlorwasser zur Entfärbung nöthig hatte, eben so viel Indigblau enthielt, wie das beim zweiten Versuche verbrauchte Indigblau wog, oder, wenn man eine andere Indigsorte zum Vergleich gewählt hat, eben so viel, wie die von dieser verbrauchte Menge, woraus dann der Werth des geprüften Indigs sich leicht ableiten lässt. Hat man z. B. von letzterem 50 Gran, von dem Indigblau dagegen 25 oder von der anderen Indigsorte 40 Gran verbraucht, so folgt daraus, im ersteren Fall, dass der Indig die Hälfte seines Gewichts oder 50 Proc. Indigblau enthält, im zweiten Fall, dass 50 Gran eben so viel enthalten, wie 40 Gran von dem zum Vergleich gewählten Indig, dass also sein Gehalt an Indigblau zu dem des letzteren sich wie 4 zu 5 verhält. Da das Chlorwasser sich bei der Aufbewahrung verändert und schwächer wird, so ist es nicht genügend, den Gegenversuch mit Indigblau oder einer anderen Indigsorte ein für alle Mal für eine gröfsere Menge Chlorwasser anzustellen, sondern derselbe muss, wenigstens wenn die Indigproben nicht bald nach einander gemacht werden, jedesmal, wenn man Indig probirt, gleichzeitig ausgeführt werden. Bei gehöriger Ausführung scheint dieses Verfahren für die Praxis genügende Genauigkeit darzubieten, es hat jedoch darin eine Fehlerquelle, dass auch die anderen Gemengtheile des Indigs (Indigbraun etc.) einen Antheil Chlor verbrauchen, so dass, wenigstens wenn zu dem Gegenversuch reines Indigblau genommen wird, man den Gehalt an Indigblau etwas zu grofs findet.

2) Nach Schlumberger wird die Prüfung des Indigs auch mittelst einer bleichenden Substanz ausgeführt, aber mit dem Unterschiede, dass man den Indig zuvor in Schwefelsäure auflöst und statt Chlor eine Lösung von Chlorkalk anwendet, indem diese, nach Schlumberger, nur auf das Indigblau, nicht auf die übrigen Gemengtheile einwirkt. Ein bestimmtes Gewicht des Indigs wird in dem 10 bis 12fachen Gewicht Nordhäuser Schwefelsäure aufgelöst, die Mischung 12 Stunden lang hingestellt, dann mit einer angemessenen Menge Wasser verdünnt, und die Flüssigkeit (oder ein bestimmter Theil derselben, wenn die für die ganze Flüssigkeit nöthige Menge der Chlorkalklösung zu grofs seyn würde, worauf dann bei der Berechnung des Resultats Rücksicht genommen wird) so lange mit einer Lösung von Chlorkalk vermischt, bis sie die blaue Farbe verloren und eine grünliche angenommen hat. Die verbrauchte Menge der Chlorkalklösung wird bestimmt, und hierauf durch einen zweiten Versuch ermittelt, wie viel von derselben Chlorkalklösung für eine gleiche Gewichtsmenge Indigblau oder einer anderen Indigsorte, die ebenfalls vorher in Schwefelsäure aufgelöst wurden, zur Zerstörung der blauen Farbe erforderlich ist. Der Gehalt des untersuchten Indigs an Indigblau verhält sich dann zu dem ganzen angewandten Gewicht des Indigs, oder, wenn eine andere Indigsorte zu dem Gegenversuche diente, zu dem Gehalt derselben, wie die Menge der in dem ersten Versuch verbrauchten Chlorkalklösung zu der Menge derselben, welche bei dem zweiten Versuch verbraucht wurde.

3) Das genaueste Verfahren ist die von Berzelius empfohlene Abscheidung und directe Gewichtsbestimmung des Indigblau. Man nimmt dazu 100 Gran von dem zu untersuchenden fein gepulverten

Indigo, 100 Gran reinen gebrannten Kalk und ein in einem Glase abgemessenes, etwa 200 Loth wiegendes Volum Wasser. Der Kalk wird mit einem Theil des Wassers gelöscht, der Indigo mit Wasser und dem Kalkhydrat in einem Porcellanmörser genau zusammen gerieben, der Brei dann in eine Flasche gebracht, der Mörser mit Wasser nachgespült und alles in der Flasche vereinigt, so dass nichts verloren geht, worauf man den Rest des Wassers hinzufügt. Man lässt dann die Flasche mit ihrem Inhalt einige Stunden bei 70° bis 90° stehen, wobei das Indigbraun mit dem Kalk eine unlösliche Verbindung eingeht, und fügt dann 200 Gran reinen (kupferfreien) Eisenvitriol hinzu, worauf die Flasche verkorkt und hingestellt wird. Nachdem sie einige Zeit gestanden und der Niederschlag sich zu Boden gesetzt hat, wird von der klaren Flüssigkeit, die nun eine Auflösung von Indigweifs in Kalkwasser ist, so viel abgezogen, dass es dem Volum nach $1/_4$ soviel beträgt, wie das angewandte Wasser. Man verrichtet dies mittelst eines Hebers, durch welchen man die Auflösung in ein Glas fliefsen lässt, an welchem dieses Volum vorher durch einen Strich bezeichnet wurde. Die abgezogene Flüssigkeit wird mit etwas Salzsäure vermischt, um den Kalk aufgelöst zu erhalten, und der Luft ausgesetzt, bis das Indigweifs sich in Indigblau verwandelt und als solches ausgeschieden hat. Letzteres wird dann auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet das Gewicht dieses Indigblau ist dann der vierte Theil desjenigen, welches in 100 Gran des untersuchten Indigs enthalten ist. *Schn.*

Indigo, reducirter, s. Indigweifs.

Indigoäther, syn. mit nitrosalicylsaurem Aethyloxyd, s. Salicylsäure.

Indigofera Anil, eine der Pflanzen, aus welcher Indig gewonnen wird, wurde von Chevreul untersucht. Derselbe erhielt dabei ganz dieselben Resultate, wie beim Waid (s. d. Art.), aber 30 Mal so viel Indigo, und weit weniger in Alkohol lösliche Bestandtheile im Extract des eingekochten Saftes. Der frisch ausgeprefste Saft ist nicht sauer, wird es aber bald beim Stehen. Das grüne Satzmehl enthält aufser Pflanzeneiweifs und Blattgrün auch Indigroth (Berzelius' Lehrb.). *Schn.*

Indigogen, syn. mit Indigweifs.

Indigosäure, syn. mit Nitrosalicylsäure, s. Salicylsäure.

Indigo-Schwefelsäuren. In diesem Artikel sollen die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Indigblau entstehenden Verbindungen und deren Zersetzungsproducte zusammengefasst werden.

Phönicinschwefelsäure.

Syn.: Indigpurpur (Berzelius), Purpurschwefelsäure, *acide sulfopurpurique* (Dumas). Entdeckt von W. Crum. Entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Indigblau als erstes Product und ist eine gepaarte Verbindung von Schwefelsäure und Indigblau.

Formel: $HO . C_{32} H_9 N_2 O_3, 2 S O_3$ (Dumas [1]).

Zur Darstellung der Säure wird gepulvertes Indigblau mit der 8fachen Menge englischer Schwefelsäure in einer Flasche geschüttelt und die Mischung nach ein paar Stunden mit dem 40fachen ihres Volums Wasser verdünnt. Auch rauchende Schwefelsäure kann man hierbei anwenden, muss aber in diesem Falle nach kurzer Zeit Wasser zusetzen, bevor das Indigblau sich gelöst hat. Die Phönicinschwefelsäure schlägt sich nieder und wird auf dem Filter gesammelt. Wäscht man sie mit reinem Wasser aus, so löst sie sich, sobald die freie Schwefelsäure entfernt ist, mit blauer Farbe in dem Wasser auf. Das blaue Waschwasser hinterlässt beim Verdampfen einen blauen in reinem Wasser löslichen Rückstand von Phönicinschwefelsäure (Berzelius [2]).

Dumas lässt das, durch Einwirkung von 8—10 Th. Schwefelsäurehydrat auf Indigblau erhaltene, purpurfarbige Product auf Papier vollständig abtropfen und wäscht es hierauf mit Wasser aus, welches durch einige Tropfen Salzsäure angesäuert ist, bis die Flüssigkeit farblos und frei von Schwefelsäure ist. Er trocknet hierauf den Rückstand bei 180°, bei welcher Temperatur er noch Wasser verliert. Etwas über 200° fängt er an eine Zersetzung zu erleiden.

Die Phönicinschwefelsäure ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in säurehaltigem Wasser. Dumas zeigte, dass die Säure durch Vereinigung von 2 Aeq. Indigblau mit 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat unter Austritt von 1 Aeq. Wasser entstanden ist.

$$2\underbrace{(C_{16}H_5NO_2)}_{\text{Indigblau}} + 2(HO.SO_3) = \underbrace{HO.C_{32}H_{10}N_2O_4, 2SO_3}_{\text{Phönicinschwefelsäure}} + HO.$$

Die Säure verbindet sich mit den Basen zu purpurfarbigen Salzen, welche im Wasser ziemlich schwer löslich, in Weingeist leichter löslich sind. Die Lösungen derselben sind blau gefärbt.

Man erhält die phönicinschwefelsauren Salze, wenn man zu der wässerigen Lösung der Säure ein lösliches Salz bringt, wobei die Flüssigkeit sich trübt und purpurfarbige Flocken des entsprechenden phönicinschwefelsauren Salzes absetzt.

Phönicinschwefelsaures Kali. Man fällt die Lösung der Säure mit essigsaurem Kali und wäscht den Niederschlag anfangs mit einer Lösung von essigsaurem Kali, später mit Alkohol aus. Dumas erhielt durch Verbrennen daraus 21,4 Procent schwefelsaures Kali. Die Formel $KO . C_{32} H_{10} N_2 O_4, 2 SO_3$ verlangt 22,4 Procent. Es ist nicht angegeben, bei welcher Temperatur das Salz getrocknet wurde; im Falle die Formel desselben $K O . C_{32} H_9 N_2 O_3, 2 SO_3 + 2$ aq. ist, würden sich 21,8 Procent schwefelsaures Kali berechnen. Jedenfalls ergiebt der Versuch, dass die Säure nach obiger Formel 1 Aeq. Basis neutralisirt. Das Kalisalz löst sich in 100 Th. Wasser.

Natron- und Ammoniaksalze fällen gleichfalls die Phönicinschwefelsäure. Die Flüssigkeit behält $^1/_{80}$ gelöst. Beim Erhitzen des phönicinschwefelsauren Ammoniaks entsteht neben schwefliger Säure und schwefligsaurem Ammoniak ein rother Dampf, der sich zu einem, dem Indigblau ähnlichen Körper verdichtet. Das Sublimat hat indessen zu-

[1] Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. II. 204.

[2] Lehrbuch der Chemie 4te Aufl. Bd. VIII. S. 230.

weilen eine den Flügeldecken der Käfer ähnliche grüne Farbe und wird beim Glätten braun, aber nicht kupferglänzend.

Die Salze von Talkerde, Zinnoxyd und Kupferoxyd geben mit Phönicinschwefelsäure noch bei 2000facher, von Eisenoxydul bei 3000facher, Alaun und Chlorcalcium noch bei 8000facher Verdünnung einen Niederschlag. Von concentrirter Schwefelsäure, besonders von rauchender, werden die phönicinschwefelsauren Salze gelöst und nach einiger Zeit in indigblauschwefelsaure Salze verwandelt.

Durch Behandlung der phönicinschwefelsauren Salze mit Schwefelwasserstoff in der Wärme, oder mit Eisenvitriol und Kalkhydrat, werden sie unter Entfärbung gelöst, und erleiden dabei eine ähnliche Reduction wie das Indigblau. An der Luft färbt sich die Lösung wieder blau, und auf Zusatz eines fällenden Salzes scheidet sich ein purpurfarbiger Niederschlag ab. Es muss mithin die Schwefelsäure mit dem reducirten Indigo verbunden geblieben seyn.

Indigblauschwefelsäure.

Syn.: Indylinschwefelsäure; Sulfindylsäure, *acide sulfindylique* (Dumas), Coerulinschwefelsäure (Crum). Lösliche gepaarte Indigverbindung. Entsteht beim Auflösen von Indigblau in concentrirter Schwefelsäure.

Formel: $HO.C_{16}H_4NO, 2SO_3$.

Versetzt man Indigblau mit englischer Schwefelsäure, so verbinden sich beide und es entstehen mehrere gepaarte Säuren, von welchen die Phönicinschwefelsäure beim Verdünnen mit Wasser unlöslich zurückbleibt, während die Lösung Indigblauschwefelsäure und, nach Berzelius, auſserdem noch Indigblauunterschwefelsäure enthält.

Nimmt man rauchende Schwefelsäure, so bedarf man weniger (6 Th.) als bei Anwendung von englischer Schwefelsäure (15 Th.) zur vollständigen Auflösung des Indigos.

Die Lösung in Schwefelsäure wird mit ihrem 30—50fachen Volum Wasser verdünnt und die Phönicinschwefelsäure abfiltrirt; das blaue Filtrat wird, nach Berzelius, mit Wolle oder Flanell (welche Stoffe vorher mit Seife, verdünntem kohlensauren Natron, zuletzt mit Wasser gewaschen wurden) bei gelinder Wärme digerirt, wobei die Wolle die blauen Säuren aufnimmt. Die freie Schwefelsäure bleibt in der Lösung und wird durch Waschen mit Wasser vollständig entfernt. Die blaugefärbte Wolle digerirt man hierauf mit Wasser, dem man etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt hat, wodurch man eine dunkelblaue Flüssigkeit erhält, während die Wolle fast ganz entfärbt wird. Die blaue Flüssigkeit wird bei 50° verdunstet und der trockene Rückstand mit Alkohol von 0,833 übergossen, welcher das indigblauschwefelsaure Ammoniak ungelöst zurücklässt und nur das indigblauunterschwefelsaure Ammoniak löst.

Joss schlägt vor, zur vollständigen Befreiung der Indigblauschwefelsäure von Indigblauunterschwefelsäure nur einen Theil der blauen Säuren mittelst Einlegen von Wolle aus der Lösung von Indigblau in Schwefelsäure wegzunehmen, weil nämlich erstere Säure sich vorzugsweise auf der Wolle befestige, letztere nur dann, wenn keine Indigblauschwefelsäure gelöst sey.

Um die Indigblauschwefelsäure aus dem Ammoniaksalz zu erhalten, löst man dasselbe in Wasser auf, fällt mit essigsaurem Bleioxyd, und

zersetzt das indigblauschwefelsaure Bleioxyd, in Wasser vertheilt, durch einen Strom von Schwefelwasserstoff. Man erhält hierdurch eine gelbe oder fast farblose Flüssigkeit, welche an der Luft blau wird und beim Verdunsten bei 50° Indigblauschwefelsäure in Form einer blauen amorphen Masse zurücklässt. Dieselbe wird an der Luft feucht, löst sich in Wasser sowie in Weingeist auf. Sie schmeckt sauer und zusammenziehend und besitzt einen eigenen angenehmen Geruch. Beim Erhitzen wird die Säure unter Entwickelung von schwefliger Säure, schwefligsaurem Ammoniak, Wasser und einer geringen Menge eines flüchtigen Oeles, mit Hinterlassung einer schwer verbrennlichen Kohle zersetzt. Das sublimirte schwefligsaure Salz wird beim Auflösen in Wasser blau.

Durch Eisen- oder Zinkspäne, die man in die Lösung von Indigblauschwefelsäure bringt, erhält man ohne Entwickelung von Wasserstoff blaue Lösungen dieser Metalle, die indessen bei Gegenwart von freier Säure farblos werden. Bei Zutritt der geringsten Menge von Sauerstoff, färbt sich die Lösung augenblicklich wieder blau.

Schwefelwasserstoff entfärbt die Lösung der Indigblauschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach mehreren Stunden noch nicht; erwärmt man aber auf 50°, so scheidet sich Schwefel ab und man erhält eine farblose Lösung. Freie Säure wirkt hindernd auf diese Entfärbung ein. Verdunstet man die überschüssiges Schwefelwasserstoff enthaltende Lösung im leeren Raum neben schwach befeuchteter Potasche, so bleibt ein dunkelgelber, zäher Rückstand, der an der Luft feucht wird und sich zugleich grün, später blau färbt. Zinnchlorür entfärbt gleichfalls die blaue Lösung. Es ergiebt sich hieraus, dass auch das Indigweifs mit Schwefelsäure gepaarte Verbindungen eingehen kann.

Aehnlich wie Wolle verhält sich auch Holzkohle, besonders aber Thierkohle gegen Indigblauschwefelsäure. Die Kohle entfärbt die saure Lösung vollständig; durch Wasser kann die gefärbte Säure aus der Kohle nicht ausgezogen werden, wohl aber durch kohlensaure Alkalien.

Die Indigblauschwefelsäure ist entstanden durch Vereinigung von 2 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Indigblau, unter Austreten von 2 Aeq. Wasser:

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau}} + 2(HO.SO_3) = \underbrace{HO.C_{16}H_4NO, 2SO_3}_{\text{Indigblauschwefelsäure}} + 2HO.$$

Indigblauschwefelsaure Salze. Man stellt dieselben am einfachsten durch Sättigen der Lösung der Säure mit der Basis dar. Sie werden durch Verdunsten als unkrystallinische Massen von starkem, fast metallischem Kupferglanz erhalten, welcher den des Indigos noch übertrifft.

Die Alkalisalze sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; leichter in kochendem; in Wasser, welches andere Alkalisalze gelöst enthält, sind sie unlöslich. Auch in Weingeist lösen sie sich nicht auf. Sie schmecken schwach salzig, aber stark nach Indigo. Die Erdalkalisalze lösen sich zum Theil in Wasser leicht, zum Theil schwer oder fast nicht. Die Lösungen sämmtlicher Salze sind blau, beim Durchsehen gegen die Sonne oder Kerzenlicht roth gefärbt. Ein wenig darin suspendirtes Salz verhindert die rothe Farbe ebenso, wie ein Tropfen einer Kupferoxydlösung oder ein wenig Zinksalz. Freie Säure stellt das Roth wieder her.

Die Salze werden noch leichter als die freie Säure entfärbt, besonders bei Gegenwart von freiem Alkali. Alle Stoffe, z. B. Eisenvitriol,

welche Indigblau für sich reduciren, thun dies auch bei den mit überschüssiger Basis versetzten indigschwefelsauren Salzen.

An der Luft werden die entfärbten Lösungen wieder rasch blau. Eine Mischung von indigblauschwefelsaurem Alkali und Zinnchlorür setzt an der Luft allmälig ein weifses Pulver ab, das aus Zinnoxyd und reducirtem Farbstoff besteht. Die entfärbten Lösungen werden durch Eisenoxyd oder Kupferoxydsalze augenblicklich wieder blau gefärbt, indem das Metallsalz in Oxydulsalz übergeht. Beim Verdunsten der Auflösungen der reducirten Salze im leeren Raum bleibt ein dunkler Rückstand, der zerrieben dunkelgelb ist und an der Luft blau wird.

Beim Erhitzen schmelzen die Salze nicht, geben Wasser ab und ertragen eine starke Hitze, ohne dass die Farbe zerstört wird; bei stärkerer Hitze geben sie Ammoniak, Cyanammonium und Spuren eines flüchtigen Oels; die Basis bleibt geschwefelt zurück.

Die indigblauschwefelsauren Salze enthalten, nach den Versuchen von Dumas, auf 1 Aeq. Indigblauschwefelsäure 1 Aeq. Basis, welches 1 Aeq. Wasser in der Säure vertritt. Berzelius fand, nach dem Zersetzen von indigblauschwefelsaurem Baryt mit Salpetersäure, keine Schwefelsäure in der Lösung, so dass demnach das zweite Aeq. Schwefelsäure mit einem der entstandenen Oxydationsproducte in gepaarter Verbindung geblieben seyn muss.

Indigblauschwefelsaurer Baryt, $BaO . C_{16} H_4 NO, 2 SO_3$ (Dumas). Man fällt eine kochende verdünnte Lösung des Kalisalzes mit Chlorbarium, filtrirt heifs und sammelt den beim Erkalten sich ausscheidenden Niederschlag. Hierdurch erhält man das Salz in grofsen dunkelblauen Schuppen; in kaltem Wasser ist es nicht ganz unlöslich; in siedendem Wasser löst es sich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, die durch ein wenig Schwefelsäure nicht gefällt wird.

Indigblauschwefelsaures Bleioxyd erhält man durch Fällen des Kalisalzes mit einer Bleizuckerlösung in dunkelblauen Flocken, die in Wasser in geringem Grade löslich sind. Nach dem Trocknen ist es schwarzblau. Basisch essigsaures Bleioxyd erzeugt einen hellblauen Niederschlag, der beim Trocknen dunkler wird.

Indigblauschwefelsaures Kali, $KO . C_{16} H_4 NO, 2 SO_3$ bei 200^0 (Dumas), erhält man, nach Berzelius, durch Ausziehen der blauen Wolle mit etwas kohlensaurem Kali, Verdunsten und Behandlung des Rückstandes mit Alkohol, der das indigblauunterschwefelsaure Salz wegnimmt. Der Rückstand wird durch Essigsäure und Alkohol von überschüssigem kohlensauren Alkali befreit. Dumas erhielt dieses Salz auf folgende Weise: Reines getrocknetes Indigblau wird mit dem 15fachen Gewicht englischer Schwefelsäure in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel während drei Tagen in einem Bade bei $50 - 60^0$ erhalten, die Lösung darauf mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit einer concentrirten Auflösung von essigsaurem Kali vermischt. Es scheidet sich ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und indigblauschwefelsaurem Kali aus, das man auf dem Filter sammelt und abtropfen lässt. Die filtrirte Lösung muss farblos oder nur sehr wenig gefärbt seyn. Das auf dem Filter gesammelte Salz wird in einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali vertheilt, und dies so oft wiederholt, als die filtrirte Lösung noch schwefelsaures Kali enthält. Durch Auswaschen mit gewöhnlichem Weingeist wird nun das essigsaure Kali entfernt.

Dieses Salz wird auch im Grofsen durch Auflösen von rohem In-

digo in Schwefelsäure und Fällen mit kohlensaurem Kali dargestellt und führt im Handel den Namen Indigcarmin (*Indigo soluble*).

In feuchtem Zustande ist es voluminös, fällt aber beim Trocknen zusammen und wird kupferglänzend. Aus der heifsen wässerigen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in Flocken aus. Es bedarf 140 Th. kaltes Wasser zur Lösung, die undurchsichtig blau ist und durch alle Kalisalze gefällt wird.

Indigblauschwefelsaure Kalkerde erhält man, wenn man die Lösung von Indigblau in Schwefelsäure mit dem 40—50fachen Volum Wasser verdünnt und mit gepulvertem weifsen Marmor bis zur Neutralisation reibt. Die unlösliche Gypsmasse wird so lange mit Wasser ausgewaschen, bis sie nur noch roth gefärbt ist, die Flüssigkeit hierauf eingeengt und mit Alkohol vermischt. Das Kalksalz fällt hierbei in blauen Flocken nieder, die beim Durchsehen roth sind. Sie werden auf dem Filter gesammelt und mit Weingeist gewaschen (Berzelius). Es wird hierbei wohl Gyps eingemengt enthalten. Beim Trocknen zieht sich die Farbe mehr ins Purpurne.

Indigblauschwefelsaure Magnesia ist leicht löslich in Wasser und wird durch einen Ueberschuss von schwefelsaurer Magnesia nicht gefällt. — Auch das Thonerdesalz ist in Wasser löslich. Vermischt man indigblauschwefelsaures Alkali mit einem Thonerdesalz, so entsteht auf Zusatz von wenig Ammoniak ein basisches Thonerdesalz von blauer Farbe, das nach dem Trocknen schwarzblau ist. Durch überschüssiges Alkali wird die Säure wieder ausgezogen.

Indigblauschwefelsaures Natron und Ammoniak gleichen dem Kalisalze. Sie sind in Salzlösungen auflöslicher, als das Kalisalz. Das Ammoniaksalz ist in Wasser weit löslicher, als die beiden anderen Salze.

Indigblau-Unterschwefelsäure.

Syn.: Coerulinunterschwefelsäure (Crum). Bei dem Auflösen von Indigblau in Schwefelsäure entsteht, nach Berzelius, neben der im Vorhergehenden beschriebenen Indigblauschwefelsäure stets noch eine andere Säure von noch unbekannter Zusammensetzung, welche Indigblau-Unterschwefelsäure genannt ist. Je rauchender die Schwefelsäure ist, um so mehr soll sich von letzterer Säure bilden. Dumas erwähnt in seiner Beschreibung der Indigblauschwefelsäure (1841) der letzteren Säure nicht, obgleich Berzelius schon lange Zeit zuvor (1827) zwei Säuren unterschieden und angegeben hatte, dass das Kali- und Ammoniaksalz der einen Säure in Alkohol löslich sey. Entweder hat daher Dumas ein Gemenge der beiden Säuren analysirt, welche in diesem Falle gleiche Zusammensetzung besitzen müssen, oder es bildete sich bei seiner Methode der Darstellung, wobei er englische Schwefelsäure anwandte, wenig oder keine Indigblauunterschwefelsäure. Letzteres ist am wahrscheinlichsten.

Es ist im Vorhergehenden gezeigt worden, wie man die Indigblau-Unterschwefelsäure, verbunden mit Ammoniak durch Behandlung des Gemenges mit Alkohol in Lösung erhält, während das indigblauschwefelsaure Ammoniak ungelöst bleibt. Man fällt diese Lösung mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd, und erhält durch Behandlung des blauen Bleisalzes, welches man in Wasser vertheilt, mit

Schwefelwasserstoff eine gelbe Flüssigkeit, welche an der Luft wieder in Indigblauunterschwefelsäure übergeht. Die alkoholische Lösung lässt sich durch Bleizucker nicht vollständig ausfällen, und auf Zusatz von wenig Ammoniak entsteht ein neuer Niederschlag von basisch indigblauunterschwefelsaurem Bleioxyd, woraus die Säure auf ähnliche Weise, wie aus dem neutralen Salz, dargestellt werden kann. Das Bleisalz kann auch aus der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes durch Eintröpfeln von basisch essigsaurem Bleioxyd dargestellt werden, wobei man indessen einen Ueberschuss an Bleilösung vermeiden muss, weil sonst die Farbe des Niederschlags sich in's Grüne zieht.

Die Indigblauunterschwefelsäure bleibt nach dem Verdunsten der Lösung als amorphe Masse zurück, die am Rande völlig austrocknet, in der Mitte aber weich bleibt und an der Luft etwas feucht wird.

Diese Säure verhält sich gegen metallisches Eisen und Zink, gegen Schwefelwasserstoff und Kohle, sowie beim Erhitzen auf gleiche Weise wie die Indigblauschwefelsäure.

Die indigblauunterschwefelsauren Salze sind von Berzelius untersucht worden. Auch sie zeigen mit den indigblauschwefelsauren Salzen grofse Aehnlichkeit; die Alkalisalze sind hauptsächlich durch ihre Löslichkeit in Alkohol von 0,84 von letzteren unterschieden. Auch werden diese Salze durch andere lösliche Alkalisalze nur höchst unbedeutend gefällt. Beim gelinden Erhitzen entwickeln sie schweflige Säure, ohne dass der Farbstoff zerstört wird; in höherer Temperatur werden sie grün und es sublimirt schwefelsaures Ammoniak.

Das Ammoniak-, Kali- und Natronsalz dieser Säure erhält man am besten durch Ausziehen der blauen Wolle mit der möglichst geringsten Menge von kohlensaurem Alkali, Verdunsten zur Trockne und Ausziehen mit wässerigem Alkohol, worin sich diese Salze lösen.

Indigblauunterschwefelsaurer Baryt wird durch Fällen der concentrirten Lösung des Kalisalzes mit Chlorbarium in dunkelblauen Flocken erhalten, welche man sammelt und auspresst. In reinem Wasser ist es leicht löslich und wird beim Verdunsten der Lösung als kupferfarbiger Rückstand erhalten. Versetzt man eine Lösung von Indigblauunterschwefelsäure, welche freie Schwefelsäure enthält, mit kohlensaurem Baryt, so nimmt der gefällte schwefelsaure Baryt allen Farbstoff auf und die darüber stehende Flüssigkeit ist farblos.

Indigblauunterschwefelsaures Bleioxyd wird am besten durch Fällen der alkoholischen Lösung des Ammoniaksalzes mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung dargestellt. Es ist ein blaues Pulver, das sich langsam aber vollständig in Wasser, wenig in Weingeist löst. Es schmeckt zusammenziehend, aber nicht süfs.

Indigblauunterschwefelsaure Kalkerde wird durch Verdunsten der alkoholischen Lösung, aus welcher die indigblauschwefelsaure Talkerde sich niedergeschlagen hat, als amorphe Masse von schönem Kupferglanz erhalten. Sie löst sich leicht in Wasser und in Weingeist.

Zersetzungsproducte der Indigo-Schwefelsäuren.

Es ist keine Methode bekannt, aus den gepaarten Schwefelsäuren wieder Indigblau darzustellen. Versetzt man die Lösungen der Salze

dieser Säuren mit einer Metalllösung, z. B. mit Chlorcalcium, und fällt nun durch ein Salz, deren Säure mit dem Metalloxyd eine unlösliche Verbindung eingeht (z. B. phosphorsaurem oder kohlensaurem Natron), so ist der entstehende Niederschlag meistens gefärbt und die Farbe lässt sich durch Wasser nicht wegnehmen.

Das Indigblau wird in diesen gepaarten Schwefelsäuren eben so leicht verändert, als für sich, sowohl durch Salpetersäure als im Lichte u. s. w. und geht hierbei in andere Körper über, welche mit Schwefelsäure in gepaarter Verbindung bleiben. Die Verwandlungen wurden hauptsächlich von Berzelius untersucht.

Viridinschwefelsäure. Verdunstet man eine Lösung von indigblauunterschwefelsaurem Baryt im Wasserbade, so wird sie grün; der Rückstand ist dann weit leichter im Wasser löslich als vorher, sowie auch in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt; mit basisch essigsaurem Bleioxyd entsteht ein graugrüner Niederschlag, der beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff eine grüne Lösung giebt. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt eine grüne, harte, gummiartige Masse zurück, welche stark sauer reagirt und in absolutem Alkohol löslich ist. Bei durchfallendem Lichte erscheinen die Lösungen dieser Säure roth gefärbt.

Purpurinschwefelsäure. Wird 1 Th. indigblauschwefelsaures Kali in 50 Th. Kalkwasser gelöst und damit in einem bedeckten Gefäfs längere Zeit erhitzt, so wird die Lösung purpurroth und bei dem Filtriren der erkalteten Flüssigkeit bleibt dunkelbraun gefärbter, kohlensaurer Kalk zurück. Wird der überschüssige Kalk durch Einleiten von Kohlensäure entfernt, und die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, so färbt sich Alkohol, den man auf den Rückstand giefst, roth, ohne aber viel zu lösen. Der mit Alkohol behandelte Rückstand löst sich in Wasser mit schön dunkelpurpurrother Farbe auf und die Lösung fällt essigsaures Bleioxyd mit braunrother Farbe. Zersetzt man dieses purpurinschwefelsaure Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff, so löst sich die Säure mit schön purpurrother Farbe und bleibt beim Verdunsten als braune harte, amorphe Masse zurück. Die Lösung, aus welcher das purpurinschwefelsaure Bleioxyd abgeschieden wurde, giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen grauen Niederschlag, der ein Gemenge von viridinschwefelsaurem und purpurinschwefelsaurem Bleioxyd ist. Endlich bleibt hierbei noch ein gelbes Salz gelöst.

Behandelt man indigblauschwefelsaures Kali mit Kalkwasser in einem offenen Gefäfs, so geht die Farbe der Flüssigkeit durch Grün in Roth über und wird zuletzt rein Gelb. Sättigt man die Kalkerde mit Kohlensäure, sobald die Farbe rein roth ist, so erhält man beim Verdunsten der Flüssigkeit einen braunen Rückstand, aus welchem Alkohol von 0,82 eine gelbe Verbindung auszieht. Diese Lösung giebt mit Bleizucker einen citronengelben Niederschlag, während sie selbst hierdurch roth gefärbt erscheint. Zersetzt man das gelbe Bleisalz in Wasser vertheilt, worin es unlöslich ist, mit Schwefelwasserstoff, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten gelbe Dendriten, von Flavinschwefelsäure. Diese Säure besitzt einen rein sauren Geschmack.

Der Rückstand, woraus die Flavinschwefelsäure mit Alkohol ausgezogen wurde, wird von Wasser mit schön rother Farbe gelöst. Die Lösung giebt mit Bleizucker keinen, mit Bleiessig einen blassrothen Niederschlag, aus welchem durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff eine

rothe Säure erhalten wird, die nach dem Verdunsten extractähnlich ist. Wasserfreier Alkohol zieht hieraus eine rothgelbe Säure aus, die Fulvinschwefelsäure genannt wurde. Sie bleibt nach dem Verdunsten als dunkelgelbe amorphe Masse zurück. Das in Alkohol Unlösliche ist eine andere Säure, Rufinschwefelsäure, welche sich in Wasser mit schön rother Farbe löst und nach dem Verdunsten als dunkelrothe, amorphe Masse, von saurem Geschmack zurückbleibt. Das Bleisalz dieser Säure ist sowohl in Alkohol als auch in Wasser leicht löslich.

Ueber diese verschiedenen Säuren ist Weiteres nicht bekannt geworden.

Mit der Zeit werden die Indigblauschwefelsäuren in ihrer Lösung gebleicht; durch wenig Salpetersäure werden sie sogleich unter Entwickelung von Stickoxydgas gelb gefärbt. Die hierbei entstehenden Producte sind noch nicht untersucht. *Stkr.*

Indigotin, syn. mit **Indigweiss**.

Indigotinsäure, syn. mit **Indigosäure**.

Indigprobe s. **Indigo**.

Indigpurpur, syn. mit **Phönicinschwefelsäure**, s. **Indigo-Schwefelsäuren**.

Indigroth s. **Indigo**.

Indigsalpetersäure, syn. mit **Nitrosalicylsäure**, s. **Salicylsäure**.

Indigsolution, **Indigtinctur**, **schwefelsauren Indig**, nennt man die Auflösung des Indigs in Schwefelsäure, welche in der Färberei, zur Darstellung des Indigcarmins, als Reagens auf Salpetersäure, Chlor etc. benutzt wird.

Um diese Auflösung darzustellen, trägt man fein zerriebenen Indigo in einem Becherglase oder, bei gröſseren Mengen, in einem irdenen Topf, in Nordhäuser Schwefelsäure und sucht durch Umrühren mit einem Glasstabe seine schnelle und gleichförmige Vermischung mit derselben zu befördern. Die Säure färbt sich dabei im ersten Augenblick bräunlich, indem sie zunächst die dem Indigblau beigemengten Stoffe (Indigbraun etc.) auflöst, nimmt aber dann durch die Auflösung des Indigblau sogleich eine tief blaue Farbe an. Das Hineintragen geschieht langsam und in kleinen Portionen, damit nicht durch die Wirkung der Schwefelsäure auf den Indig eine zu starke Erhitzung eintrete, bei welcher die Beimengungen des Indigs und das Indigblau selbst unter Entwickelung von schwefliger Säure partiell verkohlt werden und die Mischung eine schmutzige grünliche Farbe annehmen würde; bei warmer Temperatur ist es zweckmäſsig, das Gefäſs, worin die Mischung geschieht, in kaltes Wasser zu stellen. Auf 1 Th. Indig nimmt man 4 bis 6 Th. Nordhäuser Schwefelsäure, je nachdem der Indig ärmer oder reicher an Indigblau ist und die Säure eine mehr oder weniger rauchende Beschaffenheit besitzt. Nimmt man zu wenig von der Säure, so wird der Indig nicht vollständig gelöst, sondern verwandelt sich zum Theil nur in sogenannten Indigpurpur (s. **Phönicinschwefelsäure** unter

Indigo-Schwefelsäuren) und bleibt als solcher ungelöst. Statt der Nordhäuser kann man zwar auch englische Schwefelsäure nehmen, diese muss aber möglichst concentrirt seyn und wird daher am besten zuvor eine zeitlang gekocht. Im nicht ganz concentrirten Zustande verwandelt sie den Indig grofsentheils nur in Indigpurpur, und die concentrirte Säure löst auch nur dann den Indig vollständig auf, wenn man das 8 bis 12fache Gewicht davon nimmt, weshalb die Anwendung der englischen Schwefelsäure keinen Vortheil bringt, und daher zur Auflösung des Indigs gewöhnlich Nordhäuser Schwefelsäure benutzt wird. Nachdem aller Indigo in die Säure eingetragen wurde, lässt man die Flüssigkeit in einem bedeckten Gefäfs, damit sie weniger Wasser aus der Luft anziehen kann, 24 bis 48 Stunden lang, je nachdem die Temperatur des Locals höher oder niedriger ist, stehen, damit die Säure Zeit hat, die vollständige Auflösung des Indigs zu bewirken. Sie bildet nun das, was in der Färberei Indigcomposition genannt wird. Um daraus die sogenannte Indigsolution darzustellen, wird sie in eine gröfsere, etwa die 20fache Menge Wasser gegossen und die Mischung filtrirt. Das, was dabei auf dem Filter zurückbleibt, besteht theils aus Gyps, Sand und anderen Beimengungen des Indigs, theils, nach Berzelius, aus schwefelsaurem Indigpurpur, schwefelsaurem Indigbraun und Purpurgyps (?); man darf diesen Rückstand nicht auswaschen, weil der Indigpurpur sich dabei auflösen und in der sauren Flüssigkeit sich wieder ausscheiden würde. Die durchgelaufene blaue Lösung enthält neben freier Schwefelsäure als Hauptbestandtheile Indigblauschwefelsäure und Indigblauunterschwefelsäure (s. Indigo-Schwefelsäuren), aufserdem aber noch, nach Berzelius, (gepaarte?) Verbindungen von Schwefelsäure mit Indigroth, Indigbraun und Indigleim. Sie wird in diesem Zustande als chemisches Reagens und zur Darstellung des Indigcarmins (s. d. Art.) benutzt, zum Färben ist sie jedoch wenig geeignet, weil sie wegen der fremden Beimengungen keine rein blaue, sondern eine ins Grünliche oder Bräunliche nüancirende Farbe giebt. Für den Zweck des Färbens, wodurch das sogenannte sächsische Blau erzeugt wird, wird sie daher meist noch der Operation des Abziehens unterworfen, d. h. die blau färbende Säure, die Indigblauschwefelsäure und -unterschwefelsäure, werden durch Wolle aus der Auflösung niedergeschlagen und durch eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Alkali derselben wieder entzogen, worauf die so erhaltene Lösung (abgezogenes Blau, Bläue, süfser Indigo genannt) zum Färben verwendet wird. (vergl. d. Art. Sächsisch Blau.) *Schn.*

Indigtinctur s. Indigsolution.

Indigweifs — reducirter Indigo, Leucindin, Isatenoxydul (Berzelius [1]), Indigogen, Indigotin, Indigostoff —. Formel: $C_{16}H_6NO_2$, Dumas [2]).

[1]) Berzelius Lehrbuch 4te Aufl. Bd. VII. S. 204.

[2]) Annal. de Chim. et de Phys. 3ième sér. T. II. p. 208.

			Zusammensetzung:
16 Aeq.	Kohlenstoff	1200	72,73
6 »	Wasserstoff	75	4,54
1 »	Stickstoff	175	10,61
2 »	Sauerstoff	200	12,12
		1650	100,00.

Es findet sich wahrscheinlich in den Indigo liefernden Pflanzen fertig gebildet vor, und entsteht aus Indigblau durch Aufnahme von Wasserstoff.

Die durch längere Berührung von Indigo, Kalk und Eisenvitriol erhaltene gelbe Lösung (vergl. d. Art. Indigblau) wird mittelst eines Hebers in Flaschen übergezogen, die man vorher mit Kohlensäure angefüllt hat, oder worin sich ein Gemenge von Salzsäure und schwefligsaurem Ammoniak befindet. Man setzt zu der, das Gefäſs fast ausfüllenden Flüssigkeit verdünnte kochende Salzsäure und verschlieſst die Flasche gut, ohne Luft darin zu lassen. Die Säure bewirkt hierbei einen reichlichen, weiſslichen, flockigen Niederschlag von Indigweiſs, der anfangs aus schimmernden Krystallschuppen besteht, in der Ruhe aber sich zu glanzlosen, grauweiſsen Flocken vereinigt. Man muss die Flasche umgekehrt unter Wasser tauchen, weil sonst allmälig etwas Luft eindringt, was eine schmutzig grüne, später bläuliche Färbung des Indigweiſses bewirkt.

Hat sich das Indigweiſs abgesetzt, was um so langsamer geschieht, je reiner es ist, so dreht man die Flasche um, nimmt die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab, bringt den Niederschlag auf ein Filter, das man sogleich unter eine Glocke stellt, durch welche ein Strom von Kohlensäure oder Wasserstoffgas geleitet wird, und wäscht ihn darunter mit gut ausgekochtem, in verschlossenen Gefäſsen erkaltetem Wasser aus. Hat man das Indigweiſs indessen durch mehrtägige Ruhe in der Flüssigkeit compact werden lassen, so färbt es sich nicht so rasch und kann ohne Nachtheil an der Luft ausgewaschen werden. Das ausgewaschene Indigweiſs wird im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Nachher darf man nicht sogleich atmosphärische Luft zutreten lassen, sondern erst Kohlensäure; wenn sich die Poren hiermit angefüllt haben, kann das Indigweiſs an die Luft gebracht werden, ohne sich schnell zu bläuen. Chevreul erhielt einmal bei einer Reduction des Indigos weiſse Krystalle, die an der Luft blau wurden, und von welchen er vermuthete, dass sie reducirter Indigo seyen.

Das trockene Indigweiſs ist zusammenhängend, graulich weiſs, mit einem gewissen Seidenglanz. Es hat weder Geschmack noch Geruch, auch keine Reaction auf Lackmuspapier. Es ist vollständig unlöslich in Wasser, löslich mit gelber Farbe in Alkohol oder Aether. Die Lösungen trüben sich an der Luft und setzen Indigblau ab. Selbst in verschlossenen Gläsern färbt es sich mit der Zeit, anfangs grün, später blau. Es verliert hierbei wenig, aber doch merklich an Gewicht (Dumas). Erhitzt man trockenes Indigweiſs behutsam an trockener Luft, so wird bei einem gewissen Temperaturgrade die ganze Masse in einem Augenblicke dunkel und purpurfarben, wobei eine wirkliche Verbrennung zu Indigblau stattfindet; bei etwas höherer Temperatur bildet sich ein purpurfarbenes Gas von sublimirendem Indigblau. Beim Erhitzen im leeren Raume bildet sich wenig Wasser und es sublimirt unter Hinter-

lassung von viel Kohle etwas Indigblau. Verdünnte Säuren verbinden sich nicht mit Indigweifs; rauchende Schwefelsäure löst dasselbe mit dunkler Pupurfarbe auf; verdünnt ist die Lösung blau; die blaue Substanz ist eine gepaarte Verbindung mit Schwefelsäure. Durch wenig Salpetersäure wird das Indigweifs augenblicklich gefärbt, durch mehr Säure wird auch diese Farbe wieder zerstört.

Zu den Basen hat das Indigweifs grofse Verwandtschaft; die Verbindungen wurden nur von Berzelius untersucht, ihre Zusammensetzung ist aber unbekannt, da sie sich in trockener Form nicht rein darstellen lassen. Die Lösungen von Indigweifs in Alkalien, kohlensauren Alkalien und Erdalkalien sind rein gelb, in warmem und concentrirtem Zustande brandgelb gefärbt; sie scheiden bei Luftzutritt sogleich Indigblau ab. Die Auflösung in Ammoniak ist nicht selten grün gefärbt, weil sich hierbei auch Indigblau auflöst.

Aufser der löslichen Verbindung mit Kalkerde geht das Indigblau auch eine zweite, mit einem Ueberschuss an Kalk, ein, welche in Wasser unlöslich ist. Sie entsteht bei der Reduction des Indigblaus, wenn ein Ueberschuss an Kalk zugegen ist, und verursacht dann einen Verlust an Indigo. Man kann indessen den neugebildeten Gyps und das Eisenoxyd von ihr abschlämmen, da sie sich schneller zu Boden setzt als diese. Sie ist nur wenig löslich in Wasser und färbt sich an der Luft erst grün, dann hellblau.

Auch mit Magnesia geht Indigweifs eine Verbindung ein, die in Wasser ziemlich schwer löslich ist und welche auf Zusatz von krystallisirter schwefelsaurer Magnesia zu einer Lösung von Indigweifs zum Theil sich niederschlägt. Auf ähnliche Weise lassen sich Verbindungen von Indigweifs mit anderen Basen darstellen. Nachdem man ein krystallisirtes Salz der Basis in die möglichst concentrirte Lösung von Indigweifs gebracht hat, füllt man die Flasche ganz an und verschliefst sie. Diese Verbindungen werden an der Luft weit rascher blau als das Indigweifs für sich. Thonerde giebt eine weifse Verbindung, welche auf dem Filtrirpapier augenblicklich blau wird. Beim Erhitzen auf dem Platinblech sublimirt Indigblau mit grofser Leichtigkeit. Eisenoxydul, Zinnoxydul und Bleioxyd geben weifse Verbindungen; letztere ist etwas krystallinisch und zersetzt sich beim Erhitzen unter gelinder Verpuffung, wobei Blei reducirt wird. Die Verbindung mit Eisenoxydul liefert beim Erhitzen kein Sublimat von Indigblau. Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd fällt eine schwarzbraune Verbindung, welche bei Zusatz von überschüssigem Eisenoxydsalz sogleich blau wird. Während demnach unter anderen Umständen Eisenoxydulsalze Indigblau reduciren, wird hier umgekehrt Indigweifs von Eisenoxydsalzen oxydirt. Die Verbindungen mit Kobaltoxyd und Manganoxydul sind grüne Niederschläge, welche nach dem Trocknen beim Erhitzen kein Indigblau geben. Salpetersaures Silberoxyd fällt eine anfangs braune, später schwarze Verbindung, welche sich beim Erhitzen wie die Bleiverbindung verhält. Salze von Kupferoxyd stellen sogleich wieder Indigblau her, wenn man sie zu einer Lösung von Indigweifs bringt; bei Gegenwart einer Base entsteht hierbei Kupferoxydul, ist aber Schwefelsäure zugegen, so fällt metallisches Kupfer nieder.

Obgleich die Zusammensetzung des Indigweifses nun als festgestellt betrachtet werden darf, so existiren doch verschiedene Ansichten über die Constitution desselben. Während Döbereiner und später Che-

vreul dasselbe als die Wasserstoffverbindung von Indigblau ansehen, weshalb Ersterer es als Wasserstoffsäure betrachtet und Isatinsäure nennt, nimmt Liebig darin eine niedere Oxydationsstufe des Indigblaus an, verbunden mit Wasser.

$$\underbrace{C_{16}\,H_5\,NO_2}_{\text{Indigblau}} + H = \underbrace{C_{16}\,H_6\,NO_2}_{\text{Indigweifs}}$$

$$\text{oder } C_{16}\,H_6\,NO_2 = C_{16}\,H_5\,NO,\ HO.$$

Berzelius betrachtet es als das Oxyd eines neuen Radikals, Isatén $= C_{16}H_6N = I\sigma$, und nennt es Isaténoxydul $= I\sigma O_2$; dasselbe Radikal ist nach Berzelius auch im Isatyd (s. d.), der Isatinsäure u. s. w. enthalten.

Liebig vergleicht das Verhältniss von Indigblau zu Indigweifs mit dem von Alloxan zu Alloxantin; Dumas dagegen mit dem von Benzil zu Benzoïn. *Stkr.*

Indikolith, ein blauer Turmalin; s. Turmalin.

Indin — Rosindénoxyd (Berzelius) —. Zersetzungsproduct des Sulfésatyds, Sulfasatyds und Isatyds durch Kali (s. Art. Isatyd). Entdeckt von Laurent [1]).

Aeltere Formel: $C_{16}\,H_6\,NO_2$. Neue Formel [2]): $C_{32}\,H_{10}\,N_2\,O_4$.

Zusammensetzung:

	Berechnet: Aelt. Form.	Berechnet: Neue Form.	Gefunden: 1840		Gefunden: 1849	
Kohlenstoff	72,64	73,3	71,2	72,0	72,9	71,8
Wasserstoff . . .	4,68	3,8	4,7	4,5	3,9	4,2
Stickstoff	10,70	10,7	11,0	—	—	—
Sauerstoff	11,98	12,2	13,1	—	—	—
	100,00	100,0	100,0			

Man übergiefst festes Sulfésatyd mit concentrirter Kalilösung, so dass ein Teig entsteht, den man in einem Mörser bis zur innigen Mischung reibt, worauf man noch einige Tropfen Kalilauge zusetzt, bis die Färbung rosenroth zu werden anfängt. Nach Verlauf von 5 — 6 Minuten giefst man unter beständigem Reiben ein wenig Alkohol zu, bis die Flüssigkeit eine prachtvoll und intensiv rosenrothe Farbe angenommen hat, worauf man mit Alkohol verdünnt, filtrirt und anfangs mit Alkohol, zuletzt mit Wasser auswäscht. Das Indin bleibt auf dem Filter zurück; die abfiltrirte Lösung entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff.

Das reine Indin ist ein schön dunkel rosenrothes Pulver, das in Wasser unlöslich, in Alkohol oder Aether auch beim Kochen nur sehr wenig löslich ist. In der Wärme wird es unter Aufblähen, Entwickelung einer krystallinischen Substanz und mit Hinterlassung von Kohle zersetzt. Durch Salpetersäure wird es in Nitrindin verwandelt, welches bei fortgesetztem Sieden damit vollständig zersetzt wird. Schwefelsäure löst es mit rother Farbe und Wasser scheidet es wieder unverändert ab. Durch Brom wird es violett gefärbt.

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. 3ième sér. T. III, p. 471.

[2]) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt, nouvelle sér. 1849. Juin. 196.

Dieselbe Verbindung erhält man zuweilen durch Behandlung von Sulfasatyd oder Isatyd (s. d. Art.) mit Kali, in welchem letzteren Falle zugleich isatinsaures Kali entsteht. Auch durch starkes Erhitzen von Hydrindin (s. weiter unten) bildet sich Indin. Indin entsteht, nach Laurent, ferner bei der Behandlung von Sulfésatyd mit doppelt-schwefligsaurem Ammoniak, aber vermengt mit einer weifsen, in kochendem Alkohol schwer löslichen Substanz, welche sich nicht davon trennen liefs. Auch das Isatan (s. d. Art. Isatyd) zersetzt sich beim Erhitzen bis zum Schmelzen in Isatin und Indin. Folgende Gleichungen geben von diesen Zersetzungen Rechenschaft.

$$\underbrace{C_{16}H_6NO_2S_2}_{\text{Sulfésatyd}} + 2KO = \underbrace{C_{16}H_6NO_2}_{\text{Indin}} + 2(SOK).$$

$$3\underbrace{(C_{16}H_6NO_4)}_{\text{Isatyd}} + 2KO = \underbrace{C_{16}H_6NO_2}_{\text{Indin}} + 2\underbrace{(KO\,.\,C_{16}H_6NO_5)}_{\text{isatinsaures Kali}}.$$

$$3\underbrace{(C_{16}H_6NO_3)}_{\text{Isatan}} = 2\underbrace{C_{16}H_6NO_2}_{\text{Indin}} + \underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin}} + HO.$$

Giebt man dagegen dem Indin die Formel: $C_{32}H_{10}N_2O_4$, so muss man folgende Zersetzungen annehmen:

$$2\underbrace{(C_{16}H_6NO_2S_2)}_{\text{Sulfésatyd}} + 2KO = \underbrace{C_{32}H_{10}N_2O_4}_{\text{Indin}} + 2HO + K_2S_4.$$

$$4\underbrace{(C_{16}H_6NO_4)}_{\text{Isatyd}} + 2KO = \underbrace{C_{32}H_{10}N_2O_4}_{\text{Indin}} + 2\underbrace{(KO\,.\,C_{16}H_6NO_5)}_{\text{isatinsaures Kali}} + 2HO.$$

Das Indin ist mit dem Indigweifs isomer; es enthält zwei Aequivalente Schwefel weniger als Sulfésatyd, welche an das Kali in derselben Weise treten, als ob der Schwefel in freiem Zustande gewesen wäre. Berzelius nimmt in dem Indin ein neues Radikal, Rosindén: $P\sigma = C_{32}H_{12}N_2$, an, welches durch Verdoppelung des Indéns entstanden ist, verbunden mit 4 Aequivalenten Sauerstoff; das Indin ist hiernach Rosindénoxyd $P\sigma O_4$.

Indinsäure. Giefst man eine warme und sehr concentrirte Kalilösung auf mit Alkohol befeuchtetes Indin, so löst es sich auf, erstarrt aber bald zu einem Brei von schwarzen Krystallen, welche indinsaures Kali (oder Indin-Kali) darstellen. Durch Wasser wird diese Verbindung augenblicklich in Indin und Kali zerlegt, eben so durch Säuren. Absoluter Alkohol löst wenig von diesem Salze auf und zersetzt es allmälig; an der Luft wird es bald rosenroth. Die Zusammensetzung dieses Salzes wurde sehr wechselnd gefunden; nach den neuesten Versuchen Laurent's enthält es auf 32 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Kali.

Nitrindin (Laurent), salpetersaures Porrindénoxydul (Berzelius). Formel: $C_{16}H_4N_2O_7$ (Laurent). Man erhält es durch Kochen von Indin mit Salpetersäure, als ziemlich glänzendes, violettes Pulver. Bei fortgesetztem Kochen wird es unter Zersetzung mit gelber Farbe gelöst. Statt Indin kann man zur Darstellung dieses Körpers auch Hydrindin anwenden. Vielleicht ist hiermit der beim Kochen von Isatyd und Sulfasatyd mit Salpetersäure entstehende Körper identisch. Es ist unlöslich in Wasser; Alkohol und Aether lösen nur Spuren davon auf. Kaltes Kali löst es mit blauer Farbe; durch Salzsäure wird es scheinbar

unverändert gefällt. Nach den neueren Versuchen Laurent's [1]) soll es die Formel $C_{32}H_8N_4O_{12}$ besitzen, womit indessen die Analyse wenig übereinstimmt. Berzelius nimmt in dem Nitrindin dasselbe Radikal wie im Bichlorisatyd an, verbunden mit Sauerstoff und Salpetersäure, und nennt es hiernach salpetersaures Porrindénoxydul, $\Pi\varrho O_2 . NO_5$, worin $\Pi\varrho = C_{16}H_4N$.

Chlorindin: $C_{16}H_5ClNO_2$. Zersetzungsproduct des Chlorisatyds in der Wärme und durch Kali. Entdeckt von Erdmann.

Chlorisatyd nimmt beim Erhitzen über 200⁰ eine braun violette Farbe an, während Wasser entweicht. Der Rückstand ist ein Gemenge von Chlorisatin und Chlorindin, welche man durch Behandlung mit kochendem Alkohol trennt, wobei Chlorindin als schmutzig violettes Pulver zurückbleibt. Das Chlorindin ist in Wasser, Alkohol und Salzsäure unlöslich: von Kalilauge wird es mit gelber Farbe aufgenommen. Die Bildungsweise geht aus folgender Gleichung hervor:

$$3\underbrace{(C_{16}H_5ClNO_4)}_{\text{Chlorisatyd}} = 2\underbrace{(C_{16}H_4ClNO_4)}_{\text{Chlorisatin}} + \underbrace{C_{16}H_5ClNO_2}_{\text{Chlorindin}} + 2HO.$$

Bichlorindin: $C_{16}H_4Cl_2NO_2$. Das Bichlorisatyd verhält sich, nach Erdmann, beim Erhitzen genau so wie das Chlorisatyd, nur ist die zur Zersetzung erforderliche Temperatur niedriger. Das hierbei entstehende Bichlorindin gleicht in jeder Beziehung dem Chlorindin.

Bibromindin: $C_{16}H_4Br_2NO_2$, wird nach Erdmann durch Erhitzen von Bibromisatyd neben Bibromisatin erhalten, welches letztere durch Alkohol entfernt wird, worauf neue Antheile von Alkohol, die man auf den Rückstand giefst, sich purpurroth färben und beim Stehen an der Luft ein purpurrothes Pulver fallen lassen.

Das Bibromindin ist tief schwarzroth gefärbt und in Alkohol etwas löslich.

Auch Laurent hat Bibromindin durch Einwirkung von Brom auf Sulfésatyd erhalten, wobei unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und Bromschwefel eine heftige Einwirkung stattfindet. Die hierbei entstehende braune Masse besteht, wenn man ein wenig Harz ausnimmt, aus zwei Substanzen, deren eine in orangerothen Krystallen erhalten wird und bei der Behandlung mit Aether nebst dem Harz sich auflöst, während ein violettschwarzes Pulver zurückbleibt, welches Laurent für Bibromindin hält, ohne es jedoch analysirt zu haben. Laurent giebt von ihm an, dass es, zwischen zwei Platindeckeln erhitzt, ohne die Form zu ändern, eine voluminöse Kohle zurücklässt, die mit kupferglänzenden Blättchen bedeckt ist. Unter dem Mikroskop erscheinen dieselben in durchfallendem Lichte blau gefärbt. Concentrirte Kalilauge färbt das Bibromindin schwarz, mit Kalihydrat und Alkohol erwärmt erhält man eine schwarzrothe Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Wasser oder auch von Salzsäure violette Flocken fallen lässt.

Hydrindin.

Syn.: Xanthindénoxyd (Berzelius). Formel: $C_{32}H_{13}N_2O_5$ (Laurent). Die Formel, welche Laurent neuerdings dem Hydrindin beigelegt, ist: $C_{64}H_{22}N_4O_{10}$; sie stimmt nicht mit dem gefundenen Gehalte an Wasserstoff, der auf 64 Aeq. Kohlenstoff 25 — 26 Aeq. beträgt.

[1]) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt, nouvelle sér. Juin. 199.

Wenn bei der Darstellung von indinsaurem Kali das Gemenge von Indin und Kali längere Zeit erhitzt wird, so verschwinden die schwarzen Krystalle, und beim Erkalten scheiden sich seidenartig glänzende, weifse Nadeln von hydrindinsaurem Kali aus. Derselbe Körper entsteht ferner beim Erwärmen von Sulfasatyd mit Kalilauge, wobei sich indessen neben hydrindinsaurem Kali auch kurze prismatische Krystalle von Hydrindin abscheiden. Bringt man das hydrindinsaure Kali mit viel Wasser zusammen und wäscht es auf dem Filter aus, so wird es zersetzt und es bleibt Hydrindin zurück. Die filtrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Salzsäure noch ein wenig Hydrindin.

Bei der Behandlung von Isatyd mit Kali und Alkohol löst sich dieses mit rosenrother Farbe auf, die auf Zusatz von Salzsäure beim gelinden Erwärmen in gelb übergeht. Behandelt man den beim Erkalten entstehenden Absatz mit kochendem Alkohol, so löst sich Isatin auf und Hydrindin bleibt zurück. Bei verschiedenen Operationen erhielt indessen Laurent hierbei kein Hydrindin, sondern nur Isatin oder auch Indin. Das durch Behandlung von Sulfasatyd mit Kali in glänzenden Krystallen erhaltene Hydrindin — oder vielmehr, wie Laurent neuerdings angiebt, hydrindinsaure Kali — ist durchsichtig, blassgelb, in Wasser unlöslich, etwas löslich in siedendem Alkohol, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Schwefelsäure löst es auf und Wasser scheidet es wieder unverändert ab.

Die Entstehung des Hydrindins wird, da sich die Formel desselben nur durch $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser von der des Indins unterscheidet, durch die beim Indin angeführten Gleichungen erklärt.

Das über 300⁰ erhitzte Hydrindin ist braun violett und giebt auf Zusatz von Kali schwarze Krystalle von indinsaurem Kali, aus welchen Wasser rothes Indin abscheidet. Während daher Indin bei längerem Kochen mit Kali unter Wasseraufnahme in hydrindinsaures Kali übergeht, wird umgekehrt durch Erhitzen von Hydrindin unter Austritt von Wasser Indin wiederhergestellt.

Berzelius nimmt in dem Hydrindin ein anderes Radikal als in dem Indin an, nämlich Xanthindén = $\mathfrak{X}\vartheta$ = $C_{32}H_{13}N_2$, wonach das Hydrindin den Namen Xanthindénoxyd und das Zeichen $\mathfrak{X}\vartheta O_5$ erhält. Weiteres ist über dieses Radikal nicht bekannt.

Hydrindinsaures Kali (Laurent). Beim Erwärmen von Hydrindin mit Kalilauge löst sich dieses auf und beim Erkalten scheiden sich weifse Nadeln von hydrindinsaurem Kali aus, die sich in Alkohol lösen. Die alkoholische Lösung scheidet bei allmäligem Zusatz von Wasser eine voluminöse Masse ab, die beim Auswaschen auf dem Filter sich zusammenzieht und Hydrindin hinterlässt. Nur bei einem grofsen Ueberschuss an Kali wird das hydrindinsaure Kali durch Wasser nicht zersetzt. Die Zusammensetzung dieses Salzes lässt sich nach neueren Versuchen Laurent's durch die Formel $KO . C_{64}H_{21}N_4O_9 + 6$ aq. darstellen.

Chlorhydrindinsäure: $C_{32}H_{11}Cl_2N_2O_5$, entsteht bei der Behandlung von Chlorisatyd mit Kali neben chlorisatinsaurem Kali und Chlorindin. Sie ist sehr oberflächlich untersucht; man weifs nur, dass die Auflösung von Chlorisatyd in Kali beim Erkalten chlorisatinsaures Kali absetzt, und dass die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit mit Säuren, am besten Essigsäure, einen gelben Niederschlag giebt, der sich mit Hinterlassung von Chlorindin in kochendem Wasser löst. Die wässerige Lö-

sung scheidet beim Erkalten Chlorhydrindinsäure von fast citronengelber Farbe ab. Diese Säure ist in Alkohol und Kali leicht löslich. Das Kalisalz derselben hat nur geringe Neigung zu krystallisiren und scheidet sich bei zu raschem Abdampfen als halbflüssige, schwere Masse aus. Mit essigsaurem Bleioxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd und Chlorbarium giebt es gelbe Niederschläge, die in der Wärme sich wieder lösen.

Die bei der Zersetzung von Chlor- oder Bromisatyd mit Kali stattfindende Reaction ist bei allen diesen Körpern dieselbe und lässt sich durch folgende Gleichungen darstellen:

$$6\,(\underbrace{C_{16}H_5ClNO_4}_{\text{Chlorisatyd}}) = 4\,(\underbrace{C_{16}H_4ClNO_4}_{\text{Chlorisatin}}) + 2\,(\underbrace{C_{16}H_5ClNO_2}_{\text{Chlorindin}}) + 4\,HO$$

$$\text{oder} = 4\,(\underbrace{C_{16}H_4ClNO_4}_{\text{Chlorisatin}}) + \underbrace{C_{32}H_{11}Cl_2N_2O_5}_{\text{Chlorhydrindinsäure}} + 3\,HO,$$

oder ein Gemenge von beiden.

Bichlorhydrindinsäure ist wahrscheinlich die Säure, welche Erdmann durch Einwirkung von Kali auf Bichlorisatyd neben Bichlorisatinsäure und Bichlorindin erhielt, und welche dieser Chemiker anfangs Bichlorisatydsäure oder b Bichlorisatinsäure nannte, bis Laurent in Folge des analogen Verhaltens des Isatyds gegen Kali darauf aufmerksam machte, dass sich hierbei wahrscheinlich eine der Hydrindinsäure analoge Säure bilde, deren Formel hiernach $C_{32}H_{11}Cl_4N_2O_7$ seyn müsste, womit auch Erdmann's Analyse übereinstimmt. Zwar konnte Laurent die Hydrindinsäure nicht isoliren, sondern nur in Verbindung mit Basen erhalten; die entsprechenden Chlorverbindungen der Indigokörper scheinen aber überhaupt eine gröſsere Beständigkeit zu haben, als die Wasserstoffverbindungen; denn es gelingt z. B. wohl, die Bichlorisatinsäure als Hydrat darzustellen, während die Isatinsäure, wenn man sie von den Basen trennt, sich sogleich wieder in Isatin verwandelt.

Zur Darstellung jener Säure löst man Bichlorisatyd in erwärmtem Kali auf, und zersetzt das beim Erkalten sich abscheidende gelbe Salz mit Salzsäure. Der hierdurch erhaltene Niederschlag stellt die Bichlorhydrindinsäure dar. Sie ist gelblich weiſs gefärbt, etwas ins Röthliche fallend; sie löst sich in siedendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. In Kali löst sie sich mit Leichtigkeit auf und wird durch Säuren wieder unverändert abgeschieden.

Bichlorhydrindinsaures Kali gleicht im Aeuſseren sehr dem bichlorisatinsaurem Kali. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässerige Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben flockigen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst. Kupfervitriol giebt einen braungelben, flockigen, in der Wärme löslichen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen hellgelben flockigen Niederschlag, der beim Kochen sich bräunt. Chorbarium erzeugt nach einiger Zeit einen gelben flockigen Niederschlag, der beim Erkalten der erwärmten Lösung in Krystallen erhalten wird.

Flavindin.

Formel: $C_{16}H_5NO_2$ (Laurent[1]). Bei der Darstellung des Hydrindins aus Sulfésatyd oder aus Indin durch Behandlung mit Kali erhält man

[1]) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt, nouv. sér. 1849. Juin p. 200.

stets nach Abscheidung des Hydrindins aus der alkalischen Lösung, auf Zusatz von Säure, einen flockigen gelben Niederschlag, der unreines Flavindin ist. In gröfserer Menge wird dasselbe erhalten, wenn man das Kochen mit Kali längere Zeit fortsetzt. Zur Reinigung wird es mit Wasser ausgewaschen, in äufserst verdünntem Ammoniak gelöst und durch Säuren wieder gefällt.

Dieser Körper ist blassgelb, krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, in kochendem Alkohol nur wenig löslich. Beim Erhitzen scheint er fast vollständig in eine weifse Substanz, die in Nadeln, ähnlich der Benzoesäure, sublimirt, überzugehen.

Flavindinsäure entsteht bei der Behandlung des Flavindins mit Basen. Das Silbersalz erhält man durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung des Flavindins mit salpetersaurem Silberoxyd als gelben Niederschlag. Nach einer Silberbestimmung scheint die Formel dieses Salzes $AgO . C_{16} H_6 N O_3$ zu seyn. Beim Uebergang des Flavindins in Flavindinsäure hätte dieses hiernach 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Metalloxyd aufgenommen. *Stkr.*

Indinsäure s. Indin.

Induction, nach dem Englischen *induction*. Dieses Wort findet sich zuweilen in deutschen Uebersetzungen englischer naturwissenschaftlicher Schriften in der Bedeutung: geistiger Auffassung und Verbindung äufserer, d. h. durch sinnliche Wahrnehmung gewonnener Eindrücke; kurz in der Bedeutung des deutschen Wortes: Beobachtung. Daher: die inductiven Wissenschaften, statt Naturwissenschaften, weil letztere aus der Beobachtung der Naturerscheinungen hervorgegangen sind.

Induction, in der Elektricitätslehre gebraucht, ist gleichbedeutend mit: elektrischer Vertheilung. Vorzugsweise versteht man darunter die elektrodynamische Vertheilung; und zwar nennt man dieselbe: Volta-Induction, wenn sie durch elektrische Ströme, dagegen: Magneto-Induction, wenn sie durch bewegten Magnetismus hervorgebracht ist. Daher denn auch die Ausdrücke: inducirender und inducirter (Inductions-) Strom, statt vertheilender und Vertheilungs-Strom. Näheres im Artikel Magnetismus.

B.

Indylinschwefelsäure, syn. mit Indigblauschwefelsäure.

Inflammable Luft i. e. Wasserstoff.

Infundiren i. e. Aufgiefsen.

Ingwer, Ingber, die Wurzel von *Zingiber officinale Rosc.*, einer zu den Scitamineen gehörigen Pflanze. Man unterscheidet im Handel drei Sorten, den Chinesischen, Bengalischen und Jamaikanischen. Um die Vegetationskraft der Wurzel aufzuheben, wird sie nach dem Ausgraben mit heifsem Wasser gekocht; der Jamaikanische scheint durch Behandlung mit Aetzkalk gebleicht zu seyn und unterscheidet sich schon durch seine fast weifse Farbe von den beiden anderen Sorten, welche mehr oder weniger gelbbraun sind.

Die chemische Untersuchung des Ingwers lässt noch viel zu wünschen übrig. Morin zog die Wurzel mit Alkohol aus. Aus demselben schied sich nach der Destillation durch Zusatz von Wasser ein ätherisches Oel ab. Der Rückstand von der Destillation des Alkohols wurde mit Wasser mehrmals gewaschen und liefs sich durch Aether in einen löslichen und einen unlöslichen Theil scheiden. Letzterer war harzartig, der lösliche blieb nach Verdunstung des Aethers als eine weiche Masse von scharfem Geschmacke und gewürzhaftem Geruche zurück, aus der sich durch Destillation mit Wasser noch ätherisches Oel abscheiden liefs. Darnach war sie härter geworden und gab mit Kali eine schmierige Seife.

Das Waschwasser des Alkoholextracts wurde abgedampft und gab an Aether etwas von dem eben erwähnten scharfen Stoffe ab, der jedoch von Essigsäure (?) sauer war. Das in Aether Unlösliche bestand aus einer dem Fleischextract ähnlichen Substanz mit essigsaurem Kali und scharfem Stoffe.

Die mit Alkohol behandelte Wurzel wurde mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug eingedickt und mit Weingeist gemischt, welcher Gummi, gemengt mit sogenannter thierisch vegetabilischer Materie, niederschlug und Osmazom oder Fleischextract aufgelöst behielt.

Darnach wurde die Wurzel zerstampft und auf einem Siebe mit Wasser angerührt. Das Wasser setzte in der Ruhe Stärke ab. (Avequin erhielt aus frischer Wurzel 7 Procent). Die Asche der Wurzel bestand aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, phosphorsaurem Kalk, Thonerde, Kieselsäure, Eisen und Manganoxyd, Kupferoxyd (?).

Hiernach wären die organischen Bestandtheile des Ingwers ätherisches Oel, scharfes Harz, Essigsäure, essigsaures Kali, Osmazom, Gummi, thierisch vegetabilische Materie, Stärke, Holzsubstanz. Auch Schwefel wird von Morin noch angegeben. Bucholz erhielt ähnliche Resultate. Ob die freie Säure im Ingwer wirklich Essigsäure sey, steht dahin. Auch Tromsdorf erhielt bei einer Untersuchung des Ingwers sauer reagirende Auszüge mit Wasser. Die Säure ging in den alkoholischen Auszug über, den er aus dem Wasserextract bereitete.

Wp.

Ingwersäure, eine problematische Säure, von Thomson dargestellt, indem er Ingwer mit Salpetersäure digerirte, die Flüssigkeit bis zur Vertreibung aller Salpetersäure erhitzte und nun mit kohlensaurem Blei sättigte. Aus dem Filtrate wurde das Blei durch Schwefelsäure geschieden. Nach dem Filtriren und Abdampfen entstanden kurze, weifse, seidenartige Nadeln von Ingwersäure, leicht löslich in Wasser, mit Baryt und Kalk lösliche Salze, mit Magnesia ein süfs schmeckendes Salz gebend.

Wp.

Inkrustirende Substanz s. Holz.

Inosinsäure. Entdeckt von Liebig[1]). Diese Säure findet sich in der Flüssigkeit, welche man durch Auspressen von Muskelfleisch erhält; nach der Angabe Gregory's[2]) gewinnt man diese Säure am

1) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXII. S. 317.

2) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXIV. S. 106.

reichlichsten aus dem Hühnerfleisch, dagegen nicht aus Taubenfleisch oder Fischfleisch. Schlossberger erhielt aus Ochsenfleisch keine Inosinsäure. Zur Darstellung derselben wird das Fleisch fein gehackt und wiederholt mit Wasser ausgezogen und ausgepresst; die vereinigten Flüssigkeiten werden zur Abscheidung des Albumins aufgekocht, von dem Gerinnsel abfiltrirt und so lange mit Barytwasser versetzt, als noch ein Niederschlag von phosphorsaurem Baryt entsteht. Die abermals filtrirte Flüssigkeit wird nun auf dem Wasserbade stark eingeengt, hierauf längere Zeit in der Kälte stehen gelassen, bis der gröfste Theil des Kreatins auskrystallisirt ist und endlich mit kleinen Portionen Alkohol versetzt. Man erhält hierdurch eine milchige Flüssigkeit, welche in der Ruhe nach mehreren Tagen Krystalle absetzt, die zum gröfsten Theil aus inosinsauren Salzen bestehen. Man trennt dieselben durch Filtration von der Mutterlauge und wäscht sie mit verdünntem Alkohol aus. Zur weiteren Reinigung löst man dieselben in heifsem Wasser auf, versetzt mit Chlorbarium, und erhält nach dem Erkalten daraus Krystalle von inosinsaurem Baryt, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren rein sind.

Die Inosinsäure wird aus diesem Salz durch Schwefelsäure abgeschieden, oder auch aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff (in letzterem Falle wird die stets durch etwas feinvertheiltes Schwefelkupfer getrübte Flüssigkeit durch Blutkohle geklärt). Man erhält hierdurch eine wässerige Lösung von Inosinsäure, welche einen stark sauren, angenehm fleischbrühartigen Geschmack besitzt, beim Abdampfen hinterbleibt die Säure als amorphe unkrystallinische Masse; auch durch Alkohol wird die concentrirte wässerige Lösung in weifsen unkrystallinischen Flocken gefällt, welche in Aether unlöslich sind. Die Inosinsäure selbst ist nicht analysirt worden; ersetzt man in der Formel des inosinsauren Baryts 1 Aeq. Baryt durch 1 Aeq. Wasser, so erhält man für das Inosinsäurehydrat die Formel: $HO . C_{10}N_2H_6O_{10}$. *Str.*

Inosinsaure Salze. Die Inosinsäure fällt Kalk- und Barytsalze nicht, erst nach längerem Stehen und freiwilligem Verdunsten scheidet sich das Kalk- oder das Barytsalz in Blättchen ab. Essigsaures Kupferoxyd wird dagegen von Inosinsäure gefällt.

Inosinsaurer Baryt: $BaO . C_{10}H_2N_2O_{10} + 7$ aq. Längliche vierseitige, fast silberglänzende Blättchen mit Perlmutterglanz; an trockener Luft werden die Krystalle matt und undurchsichtig, schneller bei 100° und verlieren 7 Aeq. Krystallwasser (gef. 19,1 Proc). Löslich in 400 Theilen kaltem Wasser, leichter in warmem und wieder schwerer in kochendem Wasser. Unlöslich in Alkohol. Bei längerem Kochen mit Wasser wird es zersetzt.

Inosinsaures Kali: $KO . C_{10}H_6N_2O_{10} + 7$ aq., wird entweder direct aus der Fleischflüssigkeit oder aus dem Barytsalz durch Behandlung mit kohlensaurem Kali erhalten. Krystallisirt aus Wasser in reinen, vierseitigen langen Prismen, auf Zusatz von Alkohol wird es aus der wässerigen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen gefällt. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Bei 100° verliert es 7 Aeq. Krystallwasser (gefunden 22,0 Proc.).

Inosinsaures Kupferoxyd. Hellblaues, nicht krystallinisches Pulver; unlöslich in Wasser und in Essigsäure, leicht löslich in Ammoniak.

Inosinsaures Natron, krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, ist in Wasser äufserst leicht, nicht in Alkohol löslich.

Inosinsaures Silberoxyd. Durch doppelte Zersetzung erhält man es gallertartig; in reinem Wasser ist es etwas löslich, weniger in salzhaltigem. Schwärzt sich nicht am Lichte.

Die Zersetzungsproducte der Inosinsäure sind nicht untersucht; man weifs nur, dass diese Säure, mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure erwärmt, krystallinische Körper liefert. *Str.*

Inspifsiren i. e. Eindicken.

Inulin (Helenin, Alantin, Dahlin, Datiscin). Eigenthümlicher, in seinem Verhalten dem Stärkmehl ähnlicher organischer Körper. Entdeckt von Valentin Rose in der Wurzel des Alants (*Inula Helenium*). Später in vielen anderen Pflanzen aufgefunden und näher untersucht von Braconnot, Payen, Liebig, Mulder, Parnell, Croockewit u. a. Zusammensetzung s. unten.

Das Inulin scheint ein sehr verbreiteter Pflanzenbestandtheil zu seyn und bei der Entwickelung der Pflanzen in vielen Fällen eine wichtige Rolle zu spielen, worüber indess nichts Näheres bekannt ist. Man hat es bis jetzt vorzüglich in den knolligen und fleischigen Wurzeln vieler Pflanzen, namentlich solcher aus der Familie der Compositen, aufgefunden, so in der Alantwurzel, in den Knollen der Georgine (*Georgina* oder *Dahlia*), in den sogenannten Erdäpfeln (den knolligen Wurzeln von *Helianthus tuberosus*), ferner in den Wurzeln von *Leontodon Taraxacum*, *Cichorium Intybus*, *Angelica Archangelica*, *Colchicum autumnale*. Aufserdem soll es im Hanf (*Datisca cannabina*) und in gewissen Flechten (*Lichen fraxineus* und *Lichen fastigiatus*) enthalten seyn. Die Georginenwurzel soll 10, die Erdäpfel 3, die Alantwurzel 11, die Wurzel von *Leontodon Taraxacum* 12 und die von *Cichorium Intybus* $12^1/_4$ Proc. Inulin enthalten.

Um das Inulin darzustellen, werden nach Liebig gefrorene Georginenknollen zu einem Brei zerrieben, dieser auf ein Haarsieb gebracht und so lange Wasser in einem dünnen Strahl darauf fliefsen gelassen, als dasselbe noch milchig aus dem Siebe abläuft. Das Inulin, welches nach Art des Amylums in Körnern in dem Zellensaft abgelagert ist, wird dabei durch das Wasser aus den zerrissenen Zellen herausgespült, und setzt sich beim Stehen der Flüssigkeit als blendend weifses Pulver zu Boden. Die Flüssigkeit wird davon abgegossen, und das Inulin darauf durch Waschen mit Wasser, indem man es wiederholt damit anrührt und nach dem Absetzen das Waschwasser abgiefst, von allen darin löslichen Stoffen befreit. Wenn sich das Inulin, wie es zuweilen geschieht, schwer absetzt, so erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, und entfernt durch Abschäumen das dabei ausgeschiedene Pflanzeneiweifs, worauf das Inulin sich allmälig absetzt. — Nach Mulder kann das Inulin auch aus den frischen Wurzeln von *Inula Helenium* und *Leontodon Taraxacum* nach diesem Verfahren dargestellt werden, die Abscheidung aus den Georginenknollen gelingt aber nach ihm nicht immer. — Ein anderes Verfahren der Darstellung des Inulins besteht darin, dass man die inulinhaltigen Wurzeln, nachdem man sie zuvor zur Entfernung der löslichen Stoffe mit kaltem Wasser extrahirt hat, mit Wasser auskocht, wodurch das Inulin gelöst wird. Die Flüssigkeit wird kochend heifs durch Lein-

wand geseiht, und im Fall sie dadurch nicht klar wird, mit Eiweifs geklärt, hierauf abgedampft, bis sich auf der Oberfläche eine Haut von ausgeschiedenem Inulin bildet und dann erkalten gelassen. Das Inulin scheidet sich dabei pulverförmig ab; es wird mit Wasser gewaschen und getrocknet, kann auch zur Entfernung etwa beigemengter, in Alkohol löslicher Stoffe mit Alkohol ausgekocht werden. Man kann es auch aus der Auflösung in Wasser durch Alkohol fällen, dabei wird es jedoch leicht durch andere mit niedergeschlagene Stoffe verunreinigt.

Das Inulin bildet ein zartes, weifses, amorphes Pulver von 1,356 specif. Gewicht, ohne Geruch oder Geschmack, oder, wenn es im noch feuchten Zustande der Wärme ausgesetzt wurde, eine durchscheinende gelbliche Masse. Es wird von kaltem Wasser in sehr geringer Menge gelöst; nach Berzelius nehmen 100 Th. desselben 2 Th. Inulin auf. In kochendem Wasser löst es sich in grofser Menge zu einer schleimigen, aber nicht kleisterartigen Flüssigkeit. Wird diese Flüssigkeit eingekocht, so scheidet sich das Inulin auf der Oberfläche in Gestalt einer schleimigen Haut und beim Erkalten als weifses Pulver wieder aus. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und namentlich durch Kochen mit demselben verliert es indess die Fähigkeit, sich beim Erkalten wieder auszuscheiden, indem es dabei durch Aufnahme der Elemente von Wasser allmälig in Schleimzucker übergeht. Das aus der Auflösung in heifsem Wasser durch Erkalten ausgeschiedene Inulin scheint zugleich in dem Maafse, als es öfter dieser Operation unterworfen wurde, in kaltem Wasser leichter löslich zu werden, und von zwei Portionen Inulin, die sich aus derselben Lösung nach einander durch Erkalten ausgeschieden haben, ist die spätere gewöhnlich leichter löslich in kaltem Wasser, wie die früher abgesetzte. Mit der Löslichkeit des Inulins scheint sich zugleich seine Zusammensetzung zu verändern, in der Art, dass der Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff gröfser wird (s. u.). Es lässt sich hiernach mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuthen, dass das Inulin mit Schleimzucker eine schwer lösliche Verbindung bilden kann, welche, nachdem durch die Behandlung mit Wasser das Inulin zum Theil in Schleimzucker verwandelt worden, entsteht, und dass die leichter löslichen Modificationen des Inulins aus einer solchen Verbindung oder aus einem Gemenge derselben mit unverändertem Inulin besteht. — In Aether und in kaltem Alkohol ist das Inulin unauflöslich, in kochendem Alkohol soll es aber in geringer Menge löslich sein.

Durch Behandlung mit verdünnten Säuren geht das Inulin sehr leicht, und leichter, wie gewöhnliche Stärke, in Zucker über. Dasselbe geschieht, nach Payen, durch Zusatz von Hefe zur wässerigen Inulinlösung, und der Zucker fängt dann alsbald zu gähren an. Der aus dem Inulin gebildete Zucker dreht, eben so wie das Inulin selbst, die Ebene des polarisirten Lichts nach links, besitzt aber, nach Bouchardat, ein dreimal so starkes Drehungsvermögen wie die aus Rohrzucker durch Säuren gebildete Zuckerart. Concentrirte Salpetersäure löst das Inulin auf, es bildet sich Oxalsäure und wahrscheinlich Zuckersäure, aber kein Xyloïdin. Jod färbt das Inulin gelb oder braun. Mit Galläpfeltinctur giebt seine Lösung einen Niederschlag, welcher beim Kochen sich auflöst. Wird eine Lösung von Inulin mit einem Blei-, Kupfer- oder Silbersalz und dann mit Ammoniak gemischt, so entsteht ein Niederschlag, aus welchem sich, nach Croockewit,

nach einiger Zeit metallisches Blei, Kupfer oder Silber ausscheidet. Aus dem Inulin werden dabei durch den Sauerstoff des Oxyds andere Producte, namentlich Ameisensäure, gebildet.

Durch Erhitzen bis etwas über 100° verliert das Inulin Wasser (wahrscheinlich blofs hygroscopisches) und schmilzt; nach dem Erkalten bleibt eine grau gefärbte, schuppige, leicht pulverisirbare Masse, die süfslich gummiartig schmeckt und sich in kaltem Wasser in allen Verhältnissen auflöst. Durch Alkohol kann sie von einem braunen Stoff befreit werden. Durch stärkeres Erhitzen wird das Inulin unter ähnlichen Erscheinungen wie die Stärke verkohlt und gänzlich zersetzt.

Gegen Salzbasen zeigt das Inulin ein ähnliches Verhalten wie die Stärke. Von Kali wird es aufgelöst und daraus durch Säuren wieder gefällt; das Inulin verwandelt sich dabei zugleich zum Theil in Glucinsäure und Apoglucinsäure, indem es wahrscheinlich zuerst in Zucker übergeht. Mit Barytwasser giebt seine Auflösung einen Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist. Durch Kalk- und Strontianwasser wird sie nicht gefällt. Neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd bewirken nur bei Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, welcher beim Erwärmen pflasterartig erweicht und halbflüssig wird. Dieser Niederschlag ist nicht blofs Inulin-Bleioxyd, sondern er enthält, nach Croockewit, glucinsaures und apoglucinsaures Bleioxyd beigemengt, welche Säuren, wie es scheint, durch den Einflufs des Bleioxyds aus einem Antheil Inulin gebildet wurden, und durch Zersetzung der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden können

Ueber die Zusammensetzung des Inulins wurden von Mulder[1]), Parnell[2]) und Croockewit[3]) Versuche angestellt. Ersterer analysirte ein aus den Wurzeln von *Inula* und *Taraxacum* nach Liebig's Methode dargestelltes Inulin, und seine Zahlen entsprechen der empirischen Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$, wonach Inulin mit Stärke gleiche Zusammensetzung hat. Durch Kochen der wässerigen Inulinlösung mit Bleioxyd und Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit zur Trockne stellte er ein Inulinbleioxyd her, welches 26,74 Proc. Bleioxyd enthält, was näherungsweise mit der Formel $C_{24}H_{20}O_{20} . PbO$ übereinstimmt. Parnell stellte darauf Analysen an mit dem Inulin aus Georginenknollen, welches durch Auskochen mit Wasser dargestellt war, und fand dabei die Zusammensetzung $= C_{24}H_{21}O_{21}$. Croockewit wiederholte diese Analysen und gelangte dabei zu demselben Resultat, fand auch, dass eine später abgesetzte und etwas leichter lösliche Portion Inulin von einer früher abgesetzten in der Zusammensetzung nicht merklich abwich. Er analysirte aufserdem noch Inulin aus Alantwurzel, aber nicht so wie das von Mulder untersuchte, sondern durch Auskochen mit Wasser dargestellt, und fand für dessen Zusammensetzung Zahlen, denen die Formel $C_{24}H_{20^1/_2}O_{20^1/_2}$ am nächsten entspricht. Man sieht hieraus, dass das durch Auskochen mit Wasser dargestellte Inulin eine gröfsere oder geringere Menge Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss des Wassers mehr enthält, wie das nach Liebig's Methode dargestellte, wovon der mögliche Grund oben angeführt wurde. Die von Parnell und Croockewit angestellten Versuche, durch Analyse der aus Bleizucker mit Zusatz von Ammoniak gefällten

[1]) Pharm. Centralbl. 1838. p. 504.

[2]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 39. p. 213.

[3]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 45. p. 184.

Bleiverbindung das Atomgewicht des Inulins zu bestimmen, führten zu dem Resultat, dass diese Verbindung sich dazu nicht eignet, indem sie, unter anscheinend gleichen Umständen gebildet, eine ganz verschiedene Zusammensetzung hat, und aufserdem schon ihr Gehalt an Glucinsäure sie zu dem angegebenen Zweck unbrauchbar macht. *Schn.*

Jod, Jodine, nicht metallischer einfacher Stoff (Salzbilder). Zeichen I. — Aequivalentgewicht: 1585,61 Marignac. Einer späteren, wie es scheint, aber weniger genauen Bestimmung von Millon zu Folge beträgt es 1580,93. Berzelius' ältere Versuche veranlassten die Annahme von 1579,5 und Gmelin berechnet es zu 1575.

Das Jod wurde 1811 von Courtois in Paris entdeckt. Seinen Namen erhielt es nach der veilchenblauen Farbe seines Dampfes (*ἰοειδής*, veilchenfarben). Seine Eigenschaften wurden zuerst von Davy, noch vollständiger von Gay-Lussac kennen gelehrt.

Das Jod ist in der Natur viel verbreiteter, als man sich anfangs anzunehmen berechtigt glaubte. Es kommt jedoch nirgends im freien Zustande und stets nur in sehr geringen Mengen vor. Man hat es als Jod-Quecksilber und Silber in Mexico gefunden, auch in sehr geringer Menge in schlesischen Zinkerzen, ferner als Jodammonium in dem in der brennenden Kohlengrube zu Commentry sublimirenden Salmiak. In dem Steinsalz von Hall in Tyrol, in einer grofsen Zahl von Salzsoolen, welche zur Kochsalzbereitung benutzt werden, in dem Meerwasser, auch in dem der Ostsee, obwohl in geringerer Menge, in mehren anderen Mineralwässern, selbst in einem Münchner Brunnenwasser hat man es an Natrium oder Magnesium gebunden nachgewiesen. In gröfseren Mengen finden sich diese Verbindungen in den Aschen mehrerer Seegewächse, namentlich der Ulven- und Fucusarten, vorzüglich in *Fucus palmatus*, in den Seetangen und Algen, im Carraghen, im Helmintochorton; ferner enthalten die Schaalen der Seekrebse, Seeigel und Seesterne Jod in nicht unbeträchtlichen Mengen, während es in den Weichtheilen der meisten dieser Thiere nicht gefunden wurde. Die Meerschwämme sind ebenfalls reich daran. Auch in dem Thrane von *Gadus-Morrhua* (Leberthran) ist es unzweifelhaft nachgewiesen worden.

Man gewinnt das Jod aus den Aschen der genannten Seealgen etc. Früher wurde diese zu harten Massen zusammengesinterte, Kelp genannte Asche, hauptsächlich behufs der Sodagewinnung auf der Westküste von Irland und den schottischen Inseln bereitet, und zwar in so grofser Menge, dass allein auf den Orkney-Inseln 20,000 Menschen damit beschäftigt waren, man verwandte die letzten Mutterlaugen der Aschenlaugen zur Jodbereitung. Jetzt, seit die Sodafabrikation aus Kochsalz allgemein geworden ist, sind die Kelp-Sodafabriken aufgegeben und man verbrennt die Seegewächse, vorzüglich *Rhodomenia palmata*, nur noch in einer Fabrik jener Gegend, um aus der Asche das Jod zu gewinnen, woher auch der jetzige hohe Preis zu erklären ist. Diese Seegewächse liefern durchschnittlich nur 4 Proc. Asche und diese wieder nur 3—5 Procent Soda. Der Jodgehalt der Mutterlauge soll sehr unbestimmt seyn und bisweilen nicht einmal $\frac{1}{10}$ der zu anderer Zeit vorkommenden Mengen betragen. Man laugt die etwa zur Hälfte lösliche Asche mit heifsem Wasser aus, concentrirt die Lauge in offenen Pfannen, und zieht mit durchlöcherten Schaufeln die sich abscheidenden Salze: Kochsalz, kohlensaures, schwefelsaures Natron heraus; beim Abkühlen krystallisirt

vorzüglich das Chlorkalium. Man wiederholt die Operation so lange, als noch krystallisirbare Salze erhalten werden, und verwendet die zuletzt bleibende Mutterlauge zur Gewinnung des Jods. Sie enthält aufser dem aufgelöst gebliebenen Rest der oben genannten Salze noch unterschwefligsaures Natron und Schwefelnatrium neben dem Jodnatrium. Man versetzt sie nach und nach mit etwa $^1/_8$ ihres Volumens concentrirter Schwefelsäure, bis sie deutlich sauer reagirt. Es entweicht dabei Kohlensäure, schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff, und Schwefel fällt nieder, worauf noch eine Menge von Glaubersalz auskrystallisirt. Die klare Flüssigkeit wird in eine kleinere Retorte

Fig. 1.

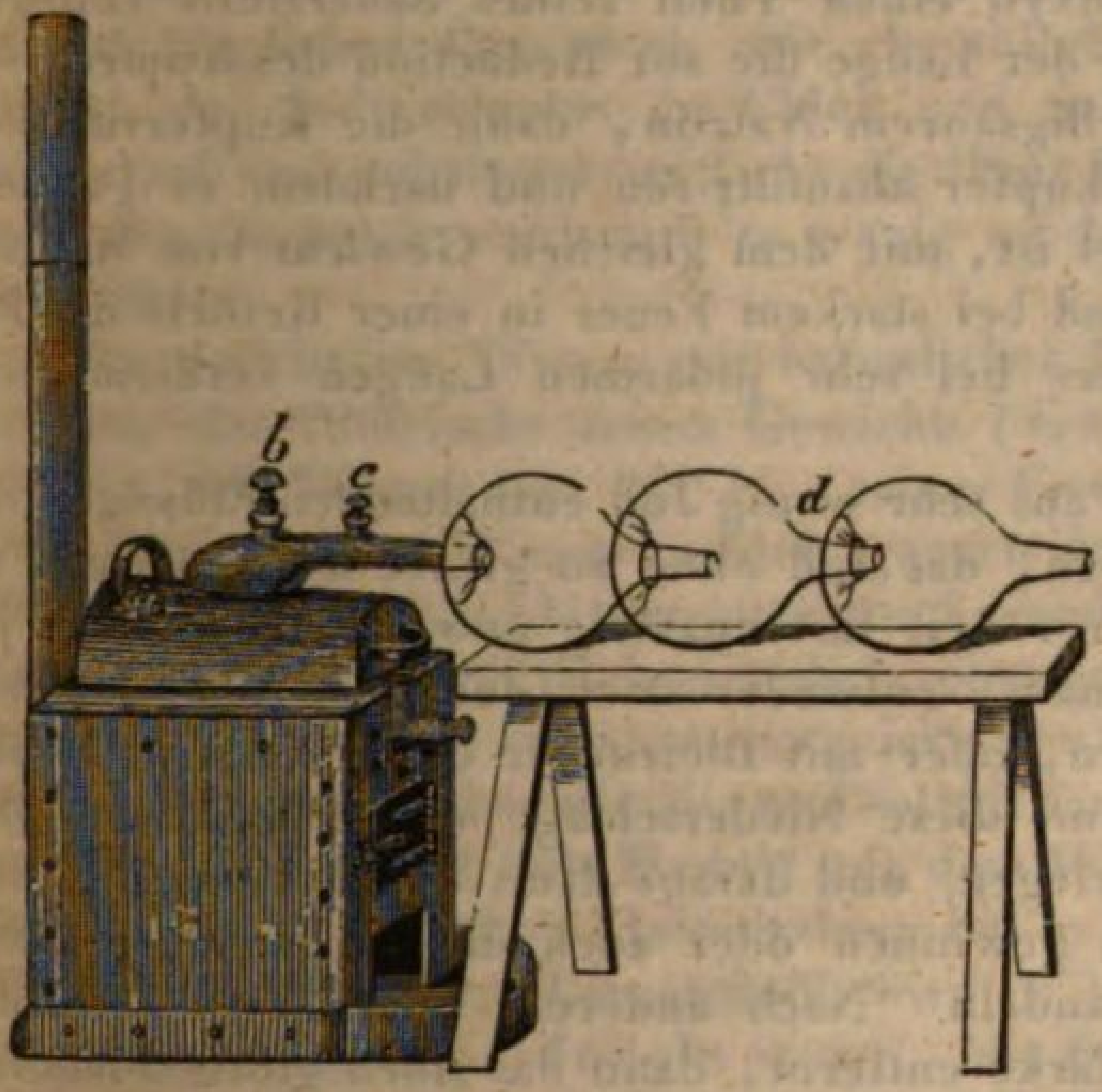


Fig. 1 *a* gegossen, und auf einem schwach erwärmten Sandbade bis zu + 64° C. erhitzt, dann werden der bleierne Helm und die gläsernen Vorlagen *d* angekittet. Man legt 6—7 solcher Vorstöfse, deren Durchmesser etwa 10 Zoll beträgt, vor, die Retorte ist relativ etwa 2mal so grofs als sie in der Figur dargestellt ist. Hierauf wird Braunstein zugesetzt und bis + 100° C., aber nicht stärker erwärmt. Bei dieser Temperatur geht nur Jod mit den Wasserdämpfen weg, was sich in den Vorstöfsen verdichtet. Bei 118°—119° dagegen bildet sich Chlorjod, welches als stechend riechender Dampf entweicht. Die rückständige Flüssigkeit setzt beim Klären etwas Jodblei und ein krystallisirtes Doppelsalz von Jodblei und Jodnatrium ab. Die Whytelaw'sche Fabrik soll bis 1500 Unzen Jod in der Woche bereiten.

Wenn man die Jodlauge mit viel concentrirter Schwefelsäure versetzt, so erhält man auch ohne Zusatz von Braunstein Jod und man sieht beim raschen Zusammenmischen von gleichen Raumtheilen beider Flüssigkeiten violette Joddämpfe aufsteigen; zur Fabrikation des Jods ist diese Bereitungsweise aber nicht zu empfehlen, denn aus der frei werdenden Jodwasserstoffsäure wird dadurch das Jod abgeschieden, dass sie in der Wärme einen Theil der Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt, wenn aber diese in der Vorlage wieder mit Joddämpfen zusammentrifft, so bildet sich von Neuem Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure, welche verloren geht.

Nach Barruel dampft man die Mutterlauge des Kelps unter Zusatz einer genügenden Menge von Braunstein, um allen Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydiren, zur Trockne ab, und glüht gelinde, löst den Rückstand in Wasser, verdampft, bis die Flüssigkeit 1,33 specif. Gewicht zeigt, und setzt so viel Chlor zu, dass alles Jod ausgeschieden wird, aber

kein Ueberschuss von jenem hinzukommt. Auch wenn man die Mutterlauge direct mit Salpetersäure mischt, schlägt sich Jod als braunes Pulver nieder. Aber sowohl durch das Verdampfen und Glühen, wie durch seine Löslichkeit in der Flüssigkeit geht viel verloren.

Serullas gründet seine Gewinnungsmethode auf die Eigenschaft des Jods, mit Kupfer ein dem Oxydul entsprechendes Jodür (Cu_2I) zu bilden, welches unlöslich ist. Man setzt der Mutterlauge, nachdem sie mit Schwefelsäure schwach angesäuert ist, und dadurch die Schwefelmetalle zersetzt worden sind, Kupfervitriollösung zu. Sie kann die Fällung des Jods jedoch nur dann vollständig bewirken, wenn man durch Zusatz von Eisenfeilspähnen oder besser von dem $2^1/_4$fachen Gewicht Eisenvitriol dem Kupferoxyd einen Theil seines Sauerstoffs entzogen hat. Noch besser ist es, der Lauge die zur Reduction des Kupferoxyds nöthige Menge an schwefligsaurem Natron, dann die Kupfervitriollösung zuzufügen, das Jodkupfer abzufiltriren und nachdem es gut ausgewaschen und getrocknet ist, mit dem gleichen Gewicht von Mangansuperoxyd zu mengen und bei starkem Feuer in einer Retorte das Jod abzudestilliren. Besonders bei sehr jodarmen Laugen verdient diese Methode den Vorzug.

Die Vorschläge, um aus sehr wenig Jod enthaltenden Flüssigkeiten, wie z. B. benutzten Bädern, das Jod ohne zu grofse Kosten wieder zu gewinnen, sind in neuerer Zeit fast unzählig geworden, sie laufen jedoch meistens darauf hinaus, entweder nach der oben beschriebenen Weise Jodkupfer zu fällen, oder mit Bleizucker oder Bleiessig Jodblei unlöslich abzuscheiden und diese Niederschläge mit kaustischem oder kohlensaurem Kali zu zerlegen, und daraus dann durch Braunstein und Schwefelsäure das Jod zu gewinnen oder auch die Niederschläge selbst auf diese Weise zu behandeln. Nach anderen Vorschlägen wird das freie Jod zuerst durch Stärke entfernt, dann das noch glöste Jodmetall durch einen richtigen Chlorzusatz zerlegt, und das dadurch in Freiheit gesetzte Jod gleichfalls als blaue Jodstärke gefällt [1]). Die Jodstärke kann man mit schwefliger Säure behandeln, bis sie vollständig entfärbt ist, oder auch mit Kalkhydrat mengen, trocknen und einäschern, um das Jod daraus auf die oben angegebene Weise zu gewinnen.

Das rohe Jod wird mit Wasser abgewaschen, getrocknet und nochmals sublimirt. Durch Auflösen in Weingeist und Fällen der filtrirten Lösung mit Wasser, erhält man es völlig rein als schwarzbraunes Pulver. Durch die letztere Reinigung wird auch das häufig vorhandene Eisenjodid, welches bei der Sublimation dem Jod folgt, mit entfernt, da es sich leicht im Wasser löst. Nach Millon erhält man es am reinsten, wenn man in Jodkaliumlösung Chlor leitet, bis das anfänglich ausgeschiedene Jod wieder gelöst ist und diese Flüssigkeit in eine mehr als dreimal soviel Jodkalium, als anfangs angewandt wurde, enthaltende Lösung giefst, wodurch alles Jod gefällt wird und dann nur ausgewaschen und getrocknet zu werden braucht. Im Handel kommt es gewöhnlich etwas feucht vor, manchmal betrüglicher Weise mit Sand oder Graphit gemengt. Bisweilen findet sich darin Jodcyan, was sich beim Stehen in halbgefüllten Gläsern in dem oberen Theil in langen weifsen Nadeln anzusetzen pflegt und sehr scharf riecht.

[1]) Zwölf solcher Vorschriften s. Journ. de Chim. méd. 3. Sér. II. p. 598 u. pharm. Centralbl. 1847. S. 123.

Das Jod bildet, wenn es sublimirt wird, krystallinische metallglänzende Schuppen, welche sehr weich und zerreiblich sind. In sehr dünnen Tafeln lässt es das Licht mit rother Farbe durch. Sein specif. Gewicht ist 4,947, es schmilzt bei 107° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Bei + 175° bis 180° C. kocht es und bildet einen Dampf, der bei auffallendem Lichte vollkommen schwarz, bei durchfallendem Lichte aber intensiv violettblau erscheint, ein specif. Gewicht von 8,701 besitzt und sich an kälteren Stellen in krystallinischen Schuppen condensirt. Am schönsten krystallisirt erhält man es aus seiner Lösung in Jodwasserstoffsäure, wenn man diese in einer unvollkommen verschlossenen Flasche lange Zeit stehen lässt, wobei sich der Wasserstoff der Säure allmälig mit dem Sauerstoff verbindet und Jod in länglichen Octaëdern mit rhombischer Basis anschiefst; der Geruch des Jods erinnert an Chlor und Safran. Der Geschmack ist sehr scharf und anhaltend; es färbt die Haut braun und zerstört sie. In trockenem Zustande verdampft es wenig an der Luft, in feuchtem sehr viel leichter.

Das Jod ist im Wasser mit bräunlicher Farbe löslich; doch bedarf es davon das 7000fache seines Gewichts (Gay-Lussac); nach Jacquelin soll Wasser von 20° $\frac{1}{500}$ seines Gewichts davon lösen. Blutkohle entzieht dem Wasser seinen ganzen Jodgehalt. In salzhaltigem Wasser, namentlich bei Gegenwart von Salmiak oder salpetersaurem Ammoniak, ist das Jod weit leichter löslich, ohne jedoch, wie es scheint, diese Salze zu zerlegen. Das Jodwasser entwickelt im Sonnenlichte keinen Sauerstoff, es entfärbt sich aber allmälig und enthält dann Jodsäure und Jodwasserstoffsäure. Es bildet kein Hydrat mit dem Wasser. In Jodwasserstoffsäure und den löslichen Haloidsalzen ist es leicht löslich. Auch von Alkohol, Aether und Terpentinöl wird es leicht mit intensiv braunrother Farbe gelöst (s. Jodtinctur). Mit Stärke giebt es eine schön blaue Verbindung (s. Jodstärke) Mit den Metallen verbindet es sich mit grofser Energie (s. Jodmetalle). Es absorbirt $\frac{1}{5}$ seines Gewichtes trockenes Ammoniakgas, was 3 Aeq. Ammoniak auf 2 Aeq. Jod entspricht und zerfliefst dabei zu einer braunen Flüssigkeit, die noch mehr Jod aufzunehmen vermag (s. Jodammoniak).

Jod und Schwefel gelinde erhitzt, schmelzen zusammen, bei höherer Temperatur entweicht das Jod mit etwas Schwefeldampf gemengt. — Das Jod löst sich mit brauner Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Setzt man mehr Jod zu, so wird die Lösung anfangs blau, bei noch gröfserem Zusatz von Jod vorübergehend grün. — Jod und Phosphor verbinden sich mit einander unter lebhafter Wärmeentwickelung. — Leitet man Chlorgas über Jod, so entsteht zuerst eine niedrigere braune flüssige Chlorverbindung, durch Aufnahme von mehr Chlor wird dieselbe fest und krystallinisch. — Salpetersäure mit 4 Aeq. Wasser löst in der Hitze Jod mit violetter Farbe, oxydirt es aber nicht, was daher rührt, dass das sich bildende Stickoxyd jede Spur von sich bildender Jodsäure bei dieser Concentration der Säure reducirt. Enthält die Salpetersäure nur 2 — 3 Aeq. Wasser, so oxydirt sie das Jod beim Erwärmen unter Entwickelung salpetriger Säure und es bilden sich beim Erkalten warzige Krystalle von Jodsäure. Wenn sie weniger als 2 Aeq. Wasser enthält, so wirkt sie schon in der Kälte auf fein pulverisirtes Jod und bildet ein gelbes Pulver, welches Unterjodsäure ist (Millon). Dieselbe Verbindung scheint erhalten zu werden, wenn man 28 Th. Schwefel-

säure und 8 Th. starke Salpetersäure auf 3 Th. Jod giefst (Schönbein).

Quecksilberchlorür mit überschüssigem Jod gekocht wird zerlegt. Es bildet sich Chlorjod, Quecksilberchlorid-Jodür, chlor- und jodsaures Quecksilberoxyd und Salzsäure (Salmi).

Arsenige Säure mit Jod und viel Wasser gekocht giebt Arsensäure und Jodwasserstoff. Aber concentrirte Lösungen von Arsensäure und Jodwasserstoff zersetzen sich in arsenige Säure und freies Jod. — 6 Th. weinsaures Antimonoxydkali mit 378 Th. Wasser und $4\frac{1}{2}$ Th. Jod erwärmt, liefern Jodwasserstoffsäure und weinsaures Antimonsäure-Kali. — Schweflige Säure in Wasser geleitet, worin Jod vertheilt ist, wird zu Schwefelsäure oxydirt unter Bildung von Jodwasserstoff; dampft man ab, so wird bei einer bestimmten Concentration wieder Jod ausgeschieden und schweflige Säure entwickelt (Salmi).

Die bei der Marsh'schen Arsenprobe erhaltenen Flecke über eine Schale gelegt, in welcher sich etwas Jod befindet, werden, wenn sie aus Arsen bestehen, bald gelbbraun, an der Luft citronengelb und verschwinden nach einiger Zeit bei ganz gelindem Erwärmen; sind sie dagegen Antimon, so werden sie dunklerbraun, nachher orangeroth und verschwinden an der Luft erst nach sehr langer Zeit.

Jod färbt die Guajaktinctur bleibend blau, Reductionsmittel stellen die braune Farbe wieder her (Schönbein). Jod in Jodkaliumlösung gelöst und mit Anis- oder Fenchelöl geschüttelt, veranlasst die Bildung weifser, in Alkohol unlöslicher, sehr schwer durch andere Agentien angreifbarer Körper, welche höhere Oxydationsstufen des in diesen Oelen enthaltenen Stearoptens sind (Will). Viele andere organische Körper in Kalilauge gelöst liefern, mit Jod versetzt, merkwürdige Oxydationsproducte. Fuselöl liefert Baldriansäure; Salicin — Salicylwasserstoff, Amygdalin — Bittermandelöl, Holzgeist — Jodoform. Dasselbe Product wird aus Zucker und Gummi, auch aus citronen- und äpfelsauren Alkalien mit Jod erhalten (Millon, Cahours, Lefort).

Jod, im festen Zustand verschluckt, erzeugt Geschwüre im Magen und wirkt leicht tödtlich. Jodkalium und Natrium, sowie Jodstärke, können in bedeutenden Mengen gegeben werden, ohne giftig zu wirken. Es hat eine specifische Wirkung gegen alle Drüsenanschwellungen und ist das einzige erfolgreiche Heilmittel gegen den Kropf, wogegen es Coindet in Genf zuerst anwendete.

Ueber seine Anwendung in der Photographie s. Lichtbilder.

V.

Jod, Bestimmung desselben. Im freien Zustande ist das Jod an seinen bekannten Eigenschaften leicht zu erkennen. Auflösungen, in denen es mit anderen Substanzen keine chemische Verbindung eingegangen ist, besitzen eine braune Farbe. Es zerstören diese die Pflanzenfarben viel langsamer und unvollständiger als Chlor und Brom. Indigolösung wird dadurch in der Kälte nur sehr langsam, in der Hitze schneller entfärbt. Weder die wässerige noch die alkalische Jodlösung, selbst suspendirtes Jod entfärben Lackmustinctur in der Kälte nicht.

Die kleinsten Spuren von freiem Jod werden durch Stärkekleister leicht entdeckt, mit dem es blaue Jodstärke bildet. Diese entsteht nicht nur, wenn die wässerige oder alkoholische reine Jodlösung, sondern auch, wenn die braunen Lösungen desselben in löslichen Jod-

oder Chlormetallen mit Stärkekleister versetzt werden. Ist die Menge des vorhandenen Jods viel gröfser, als die der Stärke, so erscheint die Verbindung grün; ist die Menge des Jods ganz aufserordentlich gering, so kann die Farbe violett, sogar nur rosenroth erscheinen. Erwärmt man die in vielem Wasser vertheilte Jodstärke, aber nicht bis zum Kochen, so wird sie farblos, nimmt aber nach dem Erkalten wieder ihre blaue Farbe an; man kann diesen Versuch oft wiederholen; kocht man aber längere Zeit, so erscheint die Farbe nach dem Erkalten häufig nicht wieder. Setzt man Kali hinzu, so verschwindet die Farbe augenblicklich, erscheint aber auf Zusatz von Säuren, selbst schwachen, wie Essigsäure, sogleich wieder. Durch Chlor- oder Bromwasser kann sie nicht wieder hergestellt werden. Diese Agentien entfärben die Jodstärke, vorsichtiger Zusatz von reducirenden Substanzen, wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Zinnchlorür, arsenige und phosphorige Säure, stellen die Farbe wieder her. Auch Quecksilberchlorid zerstört die Farbe.

Ist das Jod, an Wasserstoff oder ein Alkali-Metall gebunden, in Lösung vorhanden, so bildet es mit der Stärke nur dann die blaue Verbindung, wenn es vorher in Freiheit gesetzt worden ist. Dies kann entweder dadurch geschehen, dass man der zu untersuchenden mit Stärkekleister versetzten Flüssigkeit Salpetersäure zusetzt oder durch Zutröpfeln von Chlorwasser, welches man jedoch mit viel Wasser verdünnt, um ganz allmälig die genügende Menge Chlor hinzubringen zu können, denn sobald ein Ueberschuss hinzukommt, bildet sich Chlorjod, welches die Stärke nicht mehr färbt. Wenn die Menge des vorhandenen Jods nicht gar zu gering und nicht gleichzeitig eine grofse Menge von Chlormetallen zugegen ist, so kann man am besten Salpetersäure anwenden, weil diese, wenn sie nicht in gar grofser Menge, nicht zu concentrirt und in der Kälte angewendet wird, nur sehr langsam auf die Jodstärke einwirkt. Sind aber viel Chlormetalle zugegen, so ist die Reaction wegen Bildung von freiem Chlor unzuverlässig und man muss sich des Chlorwassers bedienen, oder, wie Reynoso vorschreibt, in ein Proberöhrchen ein wenig festes Baryumsuperoxyd werfen, dies mit verdünnter Salzsäure übergiefsen und, sobald die Gasentwickelung beginnt, die auf Jod zu prüfende, mit etwas Stärkekleister versetzte Lösung zusetzen. Diese Methode gestattet, das Jod noch leicht nachzuweisen, wo die Menge so gering ist, dass es mit Chlor sehr schwierig wird.

Alle löslichen Jodmetalle, sowie die Jodwasserstoffsäure, fällen aus salpetersaurer Silberlösung einen kanariengelben käsigen Niederschlag von Jodsilber. Er ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, Salzsäure entfärbt ihn, indem sich Chlorsilber bildet, in Ammoniak ist er nur ganz wenig löslich, wird aber dadurch blasser von Farbe. Salpetersaures Palladiumoxydul wird als schwarzes Palladiumjodür gefällt, welches in kalter Salpetersäure unlöslich, aber löslich in viel überschüssigem Jodmetall ist. Auch Platinlösung wird in ähnlicher Weise schwarz gefällt, aber der Niederschlag scheidet sich erst beim Erhitzen ab und haftet sehr stark an den Wänden der Gefäfse. Durch schwefelsaures Kupferoxyd, dem man Eisenvitriollösung oder Eisenfeile zusetzt, wird alles Jod aus den löslichen Jodmetallen als Kupferjodür gefällt (s. den vorigen Art., S. 70).

Die Säure in den jodsauren und überjodsauren Salzen reducirt man am besten durch Schwefelwasserstoff und weist den Jodgehalt dann

durch Stärkemehl nach. Sind jodsaure und überjodsaure Salze mit Jodmetallen gemengt vorhanden, wie dies beim Jodkalium der Fall ist, wenn es durch Auflösen von Jod in Kalilauge und Glühen des abgedampften Rückstandes erhalten wurde, so bewirkt Zusatz von Salzsäure zu der mit Stärke versetzten Lösung das Blauwerden der letzteren, da die Jodsäure die gleichzeitig frei werdende Jodwasserstoffsäure reducirt. Bei diesem Versuch darf die Salzsäure keine Spur von freiem Chlor enthalten, weil dies sonst dieselbe Reaction hervorrufen würde, wie die Gegenwart von jodsaurem Salz. Jodmetall mit Stärke sind das feinste Reagenz auf freies Chlor in Salzsäure.

Hat man freies Jod quantitativ zu bestimmen, so setzt man ziemlich viel Wasser zu, und darauf Kalilauge bis zum Verschwinden der Farbe, neutralisirt den Ueberschuss des Kalis genau mit Salpetersäure, fällt durch salpetersaures Silberoxyd Jodsilber und jodsaures Silberoxyd, fügt überschüssige Salpetersäure zu, wäscht den Niederschlag gut aus, glüht und wiegt. Durch das Glühen geht das jodsaure Salz in Jodsilber über, man hat aber stets einen geringen Verlust, weil das jodsaure Silberoxyd nicht ganz unlöslich ist. Man darf die Flüssigkeit nicht vor der Fällung stark ansäuren, weil sich sonst Jod abscheiden kann, welches sich nicht vollständig mit Silber verbinden würde. Ist in neutralen löslichen Jodmetallen die Bestimmung vorzunehmen, so fällt man sie einfach durch salpetersaure Silberlösung ebenso, wenn nur freie Jodwasserstoffsäure vorhanden ist. Enthalten sie freies Alkali, so muss dies erst genau durch Salpetersäure neutralisirt werden. Die unlöslichen Jodmetalle kann man in verdünnter Salpetersäure lösen, besser ist es aber, sie durch Kochen mit Kali zu zerlegen.

Hat man Jod von Chlorverbindungen zu trennen, so erhält man nur sehr ungenaue Resultate, wenn man beide Salzbilder durch Silberlösung fällt und das Chlorsilber durch Digestion mit Ammoniak auszieht. Viel besser ist es, die Lösung mit in wässeriger schwefliger Säure gelöstem Kupfervitriol zu versetzen, wodurch alles Jod als Kupferjodür gefällt wird, was man auswäscht und entweder bei 120° trocknet oder in verdünnter Salpetersäure löst und das Jod durch Silbersolution als Jodsilber nochmals fällt und bestimmt. Wohl noch schärfer lässt sich das Jod, wenn es mit Chlor- und Bromverbindungen zusammen vorkommt, quantitativ durch Palladiumoxydullösung bestimmen. Man setzt von dieser so lange hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht, lässt es 12 Stunden stehen, wäscht den braunschwarzen Niederschlag mit warmem Wasser, verdrängt das Wasser durch Alkohol, diesen durch Aether und trocknet bei 70° oder besser im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Wenn man bei 100° zu trocknen versucht, so verflüchtigt sich etwas Jod; Brom und Chlor können mit der abfiltrirten Flüssigkeit durch Silber gefällt werden.

V.

Jodacetyl s. Acetyljodid (Supplement).

Jodäther, syn. mit Aethyljodür (Supplement).

Jodätherid, syn. mit Formyljodid.

Jodätherin, syn. mit Elayljodid, s. Kohlenwasserstoffe.

Jodätheroid, syn. mit **Acetyljodid** (Supplement).

Jodal ist nach Analogie des Chlorals eine Verbindung genannt, welche durch Vermischen einer Auflösung von 1 Th. Jod in 4 Th. Alkohol mit eben so viel concentrirter Salpetersäure in einem lose bedeckten Gefäfse, entsteht. Nach mehrtägiger Einwirkung hat sich unter fortwährender Entwickelung von Stickoxydulgas die braune Mischung entfärbt. Zugleich scheidet sich auf dem Boden des Gefäfses ein Oel ab, welches man durch Schütteln mit Wasser und Destillation über kohlensauren Kalk und Chlorcalcium von dem beigemengten Alkohol, Salpetersäure und Salpeteräther befreit. Es beginnt bei 25° an zu sieden, wobei gröfstentheils nur Salpeteräther übergeht, der Siedepunkt steigt zuletzt bis 115°, bei welcher Temperatur der Rückstand anfängt sich zu zersetzen. Das zuletzt übergehende Oel soll dem Chloral ähnlich riechen; es ist im Alkohol und Methyloxydhydrat löslich, im Wasser unlöslich; Kalilauge erzeugt damit Formyljodid, Schwefelsäure scheidet Jod aus. Beim Aufbewahren unter Wasser sollen sich an der Berührungsfläche nach einigen Tagen Krystalle abscheiden. Ob jenes Oel die vermuthete Zusammensetzung des Jodals: $C_4HI_3O_2$, hat, ist sehr problematisch.

H. K.

Jodaldehyden, syn. mit **Acetyljodid** (Supplement).

Jodammoniak, NH_3I (Millon), $3NH_3\,2I$ (Bineau). Jod vereinigt sich mit Ammoniak, wenn beide in trockenem Zustande in Berührung kommen, und verwandelt sich damit in ein anfangs dickes, schwarzes, fast metallisch glänzendes Liquidum, welches in dem Maafse, als es sich mit Ammoniak sättigt, dünnflüssiger wird und das glänzende Aussehen verliert. 100 Th. Jod nehmen hierbei nahe 10 Th. Ammoniakgas auf (Millon). Dieselbe Verbindung soll auch durch gelindes Erwärmen von Jod mit anderthalb kohlensaurem Ammoniak unter Entbindung von Wasser und Kohlensäure entstehen. Sie lässt sich, ohne zu explodiren, verflüchtigen. An der Luft entweicht daraus ein Theil des Ammoniaks, und ein hellbraunes, sehr heftig detonirendes Pulver, wahrscheinlich ein Gemenge von Jodammonium und Jodstickstoff, bleibt zurück. Das Jodammoniak ist in Alkohol auflöslich, Wasser zersetzt es in Ammoniumjodür und sich ausscheidenden Jodstickstoff. Salzsäuregas zerlegt es in Chlorammonium, Jodammonium, Stickstoff und freies Jod.

Millon hält das Jodammoniak für ein Gemenge von Jodamid (Jodstickstoff) und Jodammonium:

$$2\,(NH_3I) = NH_4I + NH_2I,$$

und stützt sich dabei auf die Beobachtung, dass ein künstliches Gemenge von Jodammonium und Jodstickstoff, in flüssigem Jodammoniak aufgelöst, ein Liquidum erzeugt, welches alle Eigenschaften des Jodammoniaks theilt. Gegen diese Ansicht spricht indessen die Auflöslichkeit des Jodammoniaks in Alkohol, da Jodstickstoff in diesem unlöslich ist. Berzelius hält es daher für wahrscheinlich, dass der Jodstickstoff erst durch den Einfluss des Wassers daraus gebildet werde [1]). *H. K.*

Jodarsin s. **Kakodylchlorür**.

[1]) Berzelius Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. Bd. III. S. 293.

Jodbleistärke. Ein Gemenge von Stärkekleister mit frisch gefälltem Jodblei; ist nach Schönbein überaus empfindlich gegen Licht, wodurch es augenblicklich schwarzblau gefärbt wird. Im Dunkeln bleibt die Farbe unverändert, im zerstreuten Licht geht sie von Gelb durch Grün ins Schwarzbraune über und zwar um so schneller, je stärker die Intensität des Lichtes. *V.*

Jodbromid, Jodbromür, s. **Bromjod**, B. I. S. 960.

Jodchlorid. ICl_3. Diese Verbindung entsteht bei der Behandlung von Jod mit überschüssigem Chlor. Wenn man 5—6 Stunden Chlor über von Zeit zu Zeit etwas erwärmtes Jod leitet, so bildet sich eine gelbe, beim Abkühlen in langen Nadeln krystallisirende Flüssigkeit. Die Krystalle schmelzen bei 20⁰—25⁰ unter Entwickelung von Chlor, nehmen es aber beim Erkalten und Gestehen wieder auf. An feuchter Luft zieht es Wasser an und zerfliefst, es bildet sich dabei mit den Elementen des Wassers Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure. Wasserfreier Aether und Alkohol ziehen das Chlorjod aus und hinterlassen weifse pulverförmige Jodsäure. Aus der Lösung des Jodchlorids in Wasser wird durch Zusatz von Schwefelsäure dasselbe unverändert abgeschieden. Wässerige Alkalien wirken darauf ähnlich, wie auf Jodchlorür. Wird Jod in nicht mehr als seinem vierfachen Gewicht Wasser vertheilt und überschüssiges Chlor hineingeleitet, so wird nicht viel über 3 Aeq. Chlor aufgenommen und Schwefelsäure fällt aus der Lösung Jodchlorid, vertheilt man aber das Jod in viel Wasser, so entsteht eine farblose Lösung von Jodsäure und Salzsäure. Bei der Destillation dieser Lösung geht zuerst verdünnte Salzsäure über, denn aber Chlor, und die Lösung färbt sich gelb vom Jodchlorid. *V.*

Jodchlorür. ICl. Diese Verbindung bildet sich, wenn Chlor mit überschüssigem Jod zusammengebracht wird, von dem Ueberschuss des Jods kann man sie durch vorsichtige Destillation trennen. Besser stellt man sie dar durch Destillation eines Gemisches von 4 Th. chlorsaurem Kali und 1 Th. Jod, wobei es als gelbe, röthliche, ölige Flüssigkeit übergeht, indem jodsaures und überchlorsaures Kali zurückbleibt (Berzelius). Es besitzt einen eigenthümlichen, stechenden, die Augen sehr reizenden Geruch, schmeckt zusammenziehend, sauer, beifsend, färbt die Haut und erregt dabei ein schmerzliches Gefühl, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, löst sich unzersetzt in Wasser, woraus es Aether vollständig aufnimmt und bei freiwilligem Verdunsten zurücklässt. Es bläut Stärkemehl nicht. Schwefelwasserstoff und schweflige Säure scheiden Jod ab, Ammoniak bildet Jodstickstoff, Bleisuperoxyd, Kupfer- und Quecksilberoxyd bilden damit Chlor- und Jodmetalle, unter Abscheidung von etwas Jod und Entwickelung von viel Sauerstoff. Wässerige Alkalien zerlegen es in Chlormetall, jodsaures Alkali und freies Jod, welches mit überschüssigem Alkali zu Jodmetall und jodsaurem Alkali sich verbindet. Concentrirte Quecksilberchloridlösung fällt Quecksilberjodid, während Jodchlorid gelöst bleibt. *V.*

Jodcyan s. **Cyanjodid.** Bd. II. S. 391.

Jodide s. **Jodmetalle.**

Jodige Säure. Diese Sauerstoffverbindung des Jods scheint zu existiren, ist bis jetzt aber noch nicht dargestellt worden. Das Product, was Sementini zuerst dafür hielt, ist, wie Wöhler gezeigt hat, Chlorjod. Später gab jener an, dass jodige Säure erhalten werde durch Destillation von wasserfreiem Baryum-Superoxyd mit Jod, wobei zuerst freies Jod, dann eine dicke gelbe Flüssigkeit, welche sich schon in dem Retortenhalse verdichtet, übergeht. Inglis glaubt die Verbindung erhalten zu haben durch Destillation von Chlorjod mit Jodsäure.

Nach Magnus und Ammermüller verliert basisch überjodsaures Natron beim Glühen nur 6 Aeq. Sauerstoff. Der Rückstand kann betrachtet werden als unterjodige oder als jodige Säure, enthaltend $2NaO.IO_7 - 6O = 2NaO.IO$ oder $NaI + 3NaO.IO_3$. Die Lösung in kaltem Wasser bleicht nach einiger Zeit Lackmus, wird sie gekocht, so verliert sie diese Eigenschaft. Nach Mitscherlich erhält man beim Auflösen von Jod in nicht zu concentrirter kalter Natronlauge, bis sich die Flüssigkeit zu färben beginnt, und Verdampfen der Lösung bei niedriger Temperatur eine Verbindung, welche auf 1 Aeq. Natron 3 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Jod neben 10 Aeq. Wasser enthält. Die Zusammensetzung lässt sich sonach zwar durch die Formel $NaO.IO_2 + 10aq.$ ausdrücken und enthielte dann eine jodige Säure, in der 2 Aeq. Sauerstoff angenommen werden müssten; aber man kann das Salz auch als aus gleichen Aequivalenten jodsaures Natron und Jodnatrium bestehend betrachten ($NaI + NaO.IO_5 + 20aq.$), und dies bleibt so lange unentschieden, bis weitere Untersuchungen die Existenz einer jodigen Säure aufser Zweifel gesetzt haben werden.

V.

Jodine, syn. mit **Jod**.

Jodkohlenstoff. Das Formyljodid wurde früher, so lange man den Wasserstoffgehalt desselben übersah, für ein Jodkohlenstoff gehalten.

H. K.

Jodkohlenwasserstoff, syn. mit **Formyljodid** und **Jodätherin**.

Jodlösung Lugol's, unter diesem Namen ist eine Lösung von einem Theil Jod und $1\frac{1}{2}$ Th. Jodkalium in 24 Th. Wasser officinell.

V.

Jodmetalle, Jodüre, Jodide. Das Jod geht mit fast allen Metallen Verbindungen ein, welche, der zusammengetretenen Atomenzahl nach, meistens den Oxydationsstufen und fast immer den Chlorstufen entsprechen, mit denen sie in den meisten Eigenschaften die gröfste Aehnlichkeit besitzen. Die der niederen Oxydationsstufe, dem Oxydul (Chlorür) entsprechenden Jodmetalle werden Jodüre, die den Oxyden (Chloriden) correspondirenden Jodverbindungen Jodide genannt.

Die Jodmetalle bilden sich auf mannigfache Weise, manche schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn Jod mit den Metallen zusammengerieben wird, wie z. B. mit Quecksilber, mitunter entsteht dabei starke Wärmeentwickelung, bisweilen von Feuererscheinung begleitet, z. B. bei Kalium. Manche Jodmetalle können erhalten werden durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf die Metalle oder beim Hinüberleiten

von Joddampf über glühende Metalloxyde, z. B. Kali, Natron, Bleioxyd, Wismuthoxyd, oder endlich durch der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Metalloxyde, wobei sich Wasser und Jodmetall bildet. Die unlöslichen Jodmetalle stellt man meistens dar durch Fällung löslicher Metalloxydsalze mit Jodkaliumlösung. Endlich erhält man häufig Jodmetall durch Glühen jodsaurer oder überjodsaurer Metalloxyde.

Die Jodmetalle sind sämmtlich von nicht metallischem Ansehen, die unlöslichen oft sehr schön gefärbt, wodurch sie sich von den meisten Chlormetallen unterscheiden.

Die meisten Jodmetalle vertragen Erhitzen bei Luftabschluss ohne Zersetzung; nur die Verbindungen des Goldes, Platins und Palladiums verlieren ihr Jod beim Glühen. Wenn die Luft dabei einwirken kann, werden viele unter Verflüchtigung des Jods ganz oder theilweise in Oxyde verwandelt. Chlorgas zersetzt alle Jodmetalle, bildet Chlormetalle und vereinigt sich, wenn es im Ueberschuss vorhanden ist, mit dem ausgetriebenen Jod zu Chlorjod. Auch Chlorwasser zerlegt die Jodmetalle; wird nicht mehr angewandt, als sich mit dem Metall vereinigen kann, so scheidet sich Jod ab und hat man zuvor der Flüssigkeit Stärke zugesetzt, so bildet sich blaue Jodstärke, kommt aber mehr Chlor hinzu, so bildet sich Chlorjod, welches die Stärke nicht färbt. Auch Brom zerlegt die Jodverbindungen. Salzsäuregas zersetzt in der Glühhitze alle Jodmetalle und treibt Jodwasserstoff aus. Salmiak zersetzt die Jodmetalle unvollständig in Chlormetalle, wenn er damit geglüht wird (Rose).

Concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure, zweifach schwefelsaures Kali zerlegen, wenn sie mit den Jodüren erhitzt werden, dieselben, entwickeln Joddämpfe und schweflige Säure oder Untersalpetersäure. Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure wird neben schwefliger Säure auch etwas Schwefelwasserstoff gebildet. Setzt man, sobald die Reaction begonnen hat, Wasser zu, so wird etwas Schwefel gefällt (Diesel).

Wird neben Schwefelsäure Braunstein oder ein anderes Superoxyd zugesetzt, so findet die Oxydation des Metalls auf Kosten des Sauerstoffs im Superoxyd statt, chromsaures Kali wirkt ähnlich.

Sehr viele Jodmetalle vermögen Ammoniakgas nach bestimmten Verhältnissen zu absorbiren, einige sich mit den Oxyden desselben Metalls zu vereinigen, auch unter einander und mit Chlormetallen zu Körpern zu verbinden, die man am besten als Doppelsalze betrachtet. Die löslichen Jodmetalle lösen Jod auf, halten es aber nur schwach gebunden.

Zusatz von Jodmetall zu einer mit Kupferoxyd gesättigten Perle von Phosphorsalz färbt die Löthrohrflamme schön grün. *V.*

Jodoform s. Formyljodid (Supplement).

Jodoxyd. Diesen Namen hat Sementini einer gelben dicken Flüssigkeit beigelegt, die er bei der Destillation von Gemischen aus wasserfreiem Baryumsuperoxyd oder wasserfreiem Baryt mit Jod erhielt. Sie ist in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe löslich, soll Sauerstoff absorbiren und dadurch in jodige Säure übergehen. Es soll auch mit einer concentrirten Lösung von Jodsäure eine Verbindung eingehen und bei Zusatz von Ammoniak eigenthümliche Salze liefern. Die

Untersuchung ist nicht genügend, um die Zweifel über die Existenz dieses Körpers zu heben und sicher zu stellen, dass Sementini nicht noch einmal Chlorjod vor sich gehabt habe, wie Wöhler gezeigt hat, dass es der Fall war mit der von jenem als jodige Säure beschriebenen Körper. *V.*

Jodsäuren. Es sind mehrere Verbindungen des Jods mit dem Sauerstoff bekannt. Das von Sementini dargestellte Jodoxyd (s. d.) besitzt, wenn es überhaupt eine eigenthümliche Verbindung ist, keine sauren Eigenschaften. Mitscherlich hat die Existenz eines Natronsalzes nachgewiesen, dessen Zusammensetzung durch die Formel $NaO . IO_2 + 10$ aq. ausgedrückt wird, und welches man erhält, wenn in mäfsig concentrirte Natronlauge so lange Jod eingetragen wird, bis sie sich zu färben beginnt und die Verdunstung bei niedriger Temperatur stattfindet. Es würde dies Salz unterjodige Säure enthalten, wenn man es nicht wahrscheinlicher für ein Doppelsalz aus gleichen Aequivalenten Jodnatrium und jodsaurem Natron ($NaI + NaO . IO_5 + 20$ aq.) halten müsste. Am besten gekannt sind die Jodsäure, IO_5, und die Ueberjodsäure, IO_7. Später hat Millon noch zwei Sauerstoffverbindungen des Jods, die Unterjodsäure, IO_4, und die Jodunterjodsäure, I_5O_{19}, dargestellt. Da die Jodsäure den Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen liefert, so wird diese zuerst näher beschrieben werden.

Jodsäure.

Die Jodsäure, von H. Davy entdeckt, hat die Formel IO_5 und die Zusammensetzung:

		in 100 Th.
1 Aeq. Jod	1585,61 —	76,02
5 » Sauerstoff	500,00 —	23,98
1 Aeq. wasserfreie Jodsäure . .	2085,61 —	100,00.

Die Säure bildet sich, wenn fein zertheiltes Jod mit concentrirtester Salpetersäure gekocht wird, oder an die Oxyde der alkalischen Metalle gebunden nebst den Jodverbindungen eben derselben, wenn Jod in kaustischer Lauge gelöst wird. Am besten stellt man sie aus jodsaurem Baryt dar, dadurch, dass man 4,5 Th. desselben mit 1 Th. englischer Schwefelsäure, die zuvor mit dem vierfachen Gewicht Wasser verdünnt war, eine Stunde lang anhaltend kocht, filtrirt und zur Krystallisation abdampft, wobei die Jodsäure leicht anschiefst, wenn noch etwas freie Schwefelsäure vorhanden ist. Die ganz reine Jodsäurelösung krystallisirt sehr schwierig (Millon). Auch erhält man Jodsäure, wenn man Jod mit 8 Th. Wasser übergiefst und so lange Chlor hineinleitet, bis das Jod gelöst ist, alsdann kohlensaures Natron zusetzt, bis Jod gefällt wird, wieder Chlor zuleitet und diese Operationen fortsetzt, bis bei Hinzufügung von Natron keine Jodfällung mehr entsteht. Die erhaltene concentrirte Lösung von jodsaurem Natron und Chlornatrium versetzt man mit Chlorbaryumlösung, so lange noch ein Niederschlag von jodsaurem Baryt entsteht. Diesen wäscht man aus, trocknet und zerlegt ihn wie zuvor mit einer abgewogenen Menge verdünnter Schwefelsäure in der Siedhitze, worauf aus dem Filtrat die Säure beim Erkalten anschiefst. (Liebig). Suspendirt man in einer Chlorbaryumlösung Jod und leitet

Chlor hinein, bis alles Jod gelöst ist, so erhält man direct jodsauren Baryt (Grosourdy)[1]).

Die aus der wässerigen, etwas Schwefel- oder Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit anschiefsenden Krystalle der Jodsäure enthalten 1 Aeq. Krystallwasser. Setzt man sie längere Zeit einem trockenen Luftstrome von 30 — 40° C. aus, oder erwärmt man sie bis nahe 130° C., so verlieren sie ²/₃ ihres Wassergehaltes. Eben so viel Wasser wird ihnen entzogen, wenn man sie mit absolutem Alkohol oder mit Weingeist und Schwefelsäure übergiefst. Man kann diese Säure also durch die Formel $HO \cdot 3IO_5$ bezeichnen. Erhitzt man diese Verbindung oder die Krystalle bis 170°, so werden sie wasserfrei, bei stärkerem Erhitzen zerfallen sie in Jod und Sauerstoff. Wasser löst die Säure leicht auf, Alkohol jedoch nur die ganz wasserfreie und die krystallisirte, aber gar nicht die bei 130° getrocknete; an feuchter Luft zerfliefst sie, an trockener ist sie luftbeständig. Die wässerige Lösung röthet Lackmus. Sie oxydirt fast alle Metalle, mit Ausnahme von Gold und Platin; in trockener Form, mit brennbaren Körpern erhitzt, detonirt sie. Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff desoxydiren die Jodsäure augenblicklich und scheiden Jod ab. Das abgeschiedene Jod wird aber durch einen Ueberschuss beider in Jodwasserstoff verwandelt. Jodwasserstoff giebt damit Jod und Wasser. Stickstoffoxyd reducirt die Jodsäure augenblicklich, daher kann Salpetersäure mit 4 Aeq. Wassergehalt Jod nicht oxydiren (s. Jod, S. 71), in reiner Salpetersäure ist die Jodsäure bei jeder Verdünnung mit Wasser unzersetzt löslich (Millon).

Erhitzte concentrirte Schwefelsäure löst ¹/₅ ihres Gewichtes Jodsäure auf. Lässt man sie hierauf in einem vollkommen geschlossenen Gefäfse erkalten, so bildet sich ein weifser krystallinischer Niederschlag, der durch Decantation getrennt und auf einem Ziegelstein unter einer Glocke neben Schwefelsäure getrocknet, aus $2HO \cdot 3SO_3 + IO_5$ besteht. Die abgegossene Flüssigkeit setzt nach mehreren Tagen wieder Krystalle ab, die aber weniger Schwefelsäure enthalten und wahrscheinlich Gemische obiger Verbindung mit einer nach der Formel $HO \cdot SO_3 + HO \cdot IO_5$ zusammengesetzten Doppelsäure sind; letztere konnte jedoch nicht im reinen Zustande erhalten werden. Wendet man statt concentrirter Schwefelsäure eine 3 Aeq. Wasser haltende Säure an, so scheiden sich daraus Krystalle mit einem gröfseren Wassergehalt als die vorher beschriebenen aus. Sie haben die Formel: $3(HO \cdot SO_3) + HO \cdot IO_5$. Schwefelsäure mit 5 Aeq. Wasser löst die Jodsäure in der Wärme auf, lässt aber beim Erkalten reine Jodsäure krystallisiren. Alle diese Verbindungen werden von Wasser sogleich zerlegt. Erhitzt man die Lösung der Jodsäure in concentrirter Schwefelsäure, bis sich Sauerstoff entwickelt, so scheiden sich während des Kochens schwefelgelbe Blättchen ab, von der Zusammensetzung: $HO \cdot SO_3 + 4IO_5 + IO_4$. Kocht man 6—10 Minuten lang, so werden die Krystalle dunkler gelb und enthalten nun bei gleich viel Schwefelsäure und Unterjodsäure nur 2 Aeq. Jodsäure.

Setzt man die Erhitzung fort, so erhält man Verbindungen in Form gelber Wärzchen, die der Formel $HO \cdot 2SO_3 + IO_4$ entsprechen und schwefelsaure Unterjodsäure genannt werden können; zuletzt

[1]) Kritik der Darstellungs-Methoden der Jodsäure von Herberger s. Pharm. Centralbl. 1843 S. 441.

entwickelt sich Jod und man erhält unter anderen complicirter zusammengesetzten Körpern aus der dunkelgrünen Flüssigkeit beim Erkalten derselben unter einer luftdicht schliefsenden Glocke gelbe krystallinische Krusten, deren Zusammensetzung der Formel: $HO \, . \, 10 \, SO_3, I_5 O_{19}$ entspricht. Man kann sie schwefelsaure Jodunterjodsäure nennen.

Jodsaure Salze. Man erhält sie meistens am besten durch doppelte Zersetzung von jodsaurem Natron mit leicht löslichen Salzen der übrigen Basen, da die Mehrzahl der jodsauren Salze schwer löslich in Wasser ist, oder man behandelt die Metalloxyde mit wässeriger Jodsäure. Wenn die wässerigen Alkalien mit Jod zusammengebracht werden, so bilden sich Jodmetalle und jodsaure Salze; dampft man die gemischte Lösung ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so bleiben die jodsauren Alkalien ungelöst.

In der Wärme verhalten sich die jodsauren Metalloxyde sehr verschieden, die Verbindungen der Alkalien verlieren allen Sauerstoff beim Glühen unter Abschluss der Luft und hinterlassen Jodmetalle; die Verbindungen der alkalischen Erden geben Jod und Sauerstoff ab und hinterlassen basisch überjodsaures Salz. Mit brennbaren Substanzen erhitzt verpuffen einige derselben, manche sogar schon beim Schlage, jedoch weniger heftig als die chlorsauren Verbindungen. Schweflige Säure zersetzt sie unter Ausscheidung von Jod und Bildung von Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff bildet damit schwefelsaure Salze, Jodwasserstoff und Wasser, und Schwefel scheidet sich ab. Die Jodverbindungen der schweren Metalle, zu den jodsauren Salzen derselben gesetzt, bilden Wasser, und es scheidet sich Jod und Metalloxyd ab, so z. B. die Zinkverbindungen. Salzsäure zerlegt die Salze leicht; es wird Wasser, Chlormetall, dreifach Chlorjod und freies Chlor gebildet. Arsenige Säure und Zinnchlorür scheiden Jod ab, verdünnte Schwefelsäure treibt bei Siedhitze die Jodsäure aus. Heifse Salpetersäure nimmt zwar ebenfalls anfangs den gröfsten Theil des Oxyds von der Jodsäure hinweg, dampft man aber zur Trockne ab und erwärmt stärker, so treibt die weniger flüchtige Jodsäure die Salpetersäure wieder aus.

Nur die Verbindungen der Jodsäure mit den Alkalien sind leicht löslich in Wasser alle übrigen schwer löslich.

Jodsaures Ammoniak, $NH_4O \, . \, IO_5$. Wenn ätzendes oder kohlensaures Ammoniak mit Jodsäure oder Chlorjod versetzt wird, so fällt das Salz als Krystallpulver nieder, sobald die Lösungen nicht zu verdünnt waren. Bei freiwilligem Verdunsten der Lösung schiefst es in kleinen glänzenden Würfeln an. Des Salz verliert, da es kein Krystallwasser enthält, nichts beim Erwärmen bis zu 100°, bei 150° aber zersetzt es sich unter Zischen, indem sich gleiche Volumen Sauerstoff und Stickgas, aufserdem Joddampf und Wasser verflüchtigen. Es löst sich in 38,5 Th. kaltem Wasser von 15° und in 6,9° kochendem (Rammelsberg[1]). Auf Kohlen geworfen verpufft das Salz, und durch Salzsäure wird daraus Dreifach-Chlorjodsalmiak, Wasser und freies Chlor gebildet (Filhol).

[1]) Pogg. Annal. Bd. 44. S. 555.

Jodsaurer Baryt, $BaO . IO_5 + aq.$, fällt als weifses Krystallpulver nieder, wenn man Jod mit Barytwasser kocht, während Jodbaryum gelöst bleibt, ferner wenn man Chlorjod mit kohlensaurem Baryt oder Barytwasser kocht, oder wenn jodsaures Natron mit Chlorbaryumlösung versetzt wird; am leichtesten erhält man ihn aber nach Millon, wenn 80 Th. Jod mit 75 Th. chlorsaurem Kali, 400 Th. Wasser und 1 Th. Salpetersäure gekocht werden, bis sich Chlor lebhaft zu entwickeln beginnt. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mit 90 Th. salpetersaurem Baryt oder 70 Th. Chlorbaryum gefällt, und der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen. Er bedarf 1746 Th. kaltes und 600 Th. siedendes Wasser zu seiner Lösung. Ganz rein erhält man ihn jedoch nur, wenn man Barytwasser in einen grofsen Ueberschuss von Jodsäure giefst und einige Zeit kocht. Sonst schliefst er freien Baryt oder bei Anwendung von Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryt etwa 1 Proc. dieser Salze ein, die sich nicht auswaschen lassen. In kochender Salpetersäure ist er etwas löslicher, scheidet sich jedoch beim Erkalten oder beim Sättigen derselben mit Ammoniak theilweise wieder aus. Das Salz verliert unter 200° sein ganzes Krystallwasser. Beim Glühen entweicht Joddampf und Sauerstoff, der Rückstand ist fünffach basischer überjodsaurer Baryt ($5 BaO . IO_7$, Rammelsberg), auf glühende Kohlen geworfen verpufft es nicht. Salzsäure zerlegt es sehr leicht unter Enwickelung von Chlor und Bildung von Chlorjod.

Jodsaures Bleioxyd, $PbO . IO_5$. Beim Versetzen von Bleioxydsalzlösungen mit jodsaurem Natron erhält man sogleich einen weifsen Niederschlag, der kein chemisch gebundenes Wasser enthält. Er ist äufserst schwer löslich in Wasser, und selbst Salpetersäure nimmt nur wenig davon auf. Beim Erhitzen entweicht Jod und Sauerstoff, und es bleibt ein Gemenge von Bleioxyd und Jodblei zurück, aus dem Essigsäure das Bleioxyd auszieht.

Jodsaures Cadmiumoxyd. Wie das Bleisalz zu erhalten. Ein voluminöser, bald krystallinisch werdender Niederschlag, der kein chemisch gebundenes Wasser enthält. In überschüssiger essigsaurer Cadmiumlösung ist es leicht löslich, weshalb auch der Niederschlag erst bleibend gebildet wird, wenn die hinreichende Menge jodsaures Natron zugesetzt ist. In der Hitze verhält es sich wie das Bleisalz. In Salpetersäure und Ammoniak ist es leicht löslich, die letztere Lösung liefert bei langsamem Verdampfen an der Luft Krystalle von jodsaurem Ammoniak, dann krystallinische Rinden, welche wahrscheinlich ein Doppelsalz sind.

Jodsaures Ceroxydul, $CeO . IO_5 + aq.$, fällt durch Zusatz von jodsaurem Natron zu schwefelsaurer Ceroxydullösung als weifser Niederschlag, der beim Glühen jodfreies Ceroxyd hinterlässt und schon unter 200° sein Krystallwasser verliert.

Jodsaures Eisenoxyd, $Fe_2O_3 . 2IO_5 + 8 aq.$. Krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydammoniak wird durch jodsaures Natron gelbweifs gefällt. Der Niederschlag wird durchs Trocknen röthlicher und schwerer, ist in Salpetersäure löslich. Beim Glühen hinterlässt er reines Eisenoxyd.

Jodsaures Eisenoxydul bildet sich zwar beim Versetzen von Eisenvitriol mit jodsaurem Natron als weifser Niederschlag, der leicht in überschüssigem Eisenvitriol löslich ist, aber er zersetzt sich fast augen-

blicklich und wird unter Freiwerden von Jod braun, beim Erhitzen der Lösung findet dies noch schneller und in reichlicherem Maafse statt.

Der braune Niederschlag wird durch Salzsäure unter Chlorentwickelung leicht zerlegt. Ammoniak schlägt aus dieser Lösung Jodstickstoff, mit Eisenoxydhydrat gemengt, nieder, welches dadurch im getrockneten Zustande lebhaft detonirt. Auch Salpetersäure löst ihn leicht auf. Die Analyse gab den Aequivalenten: 3 Aeq. Eisenoxyd, 5 Aeq. Jodsäure, 13 Aeq. Wasser, entsprechende Zahlenverhältnisse. Die Zusammensetzung wird vielleicht am richtigsten durch die Formel $2 Fe_2O_3 . 3 IO_5 + 5 aq. + Fe_2O_3 . 2 IO_5 + 8 aq.$ ausgedrückt.

Jodsaures Kali, neutrales, $KO . IO_5$, erhält man beim Auflösen von Jod in Kalilauge, der man Alkohol zusetzt, worin es, selbst wenn dieser verdünnt ist, nur sehr wenig löslich ist, während das Jodkalium gelöst bleibt. Zweckmäfsiger ist es aber, wenn man in Wasser vertheiltes Jod mit Chlorgas behandelt und die Flüssigkeit mit Kalilauge sättigt. Es bildet sich Chlorkalium und jodsaures Kali, ersteres bleibt gelöst, letzteres fällt krystallinisch nieder. Am besten stellt man es durch vorsichtiges Erhitzen von chlorsaurem Kali bis zu seinem Schmelzpunkt und allmäliges Eintragen fein gepulverten Jodkaliums dar. Aus der geschmolzenen Masse zieht wenig kaltes Wasser das weifse Chlorkalium aus; man löst darauf den Rückstand in siedendem Wasser, woraus beim Erkalten das jodsaure Salz in kleinen Krystallen anschiefst. Beim Erhitzen schmilzt es, bei einer etwas höheren Temperatur, als das chlorsaure Kali, verliert es all seinen Sauerstoff, ohne dass sich vorher etwa überjodsaures Salz bildete. Es geht aber stets etwas Jod mit dem Sauerstoff weg, wodurch das Salz nach dem Schmelzen alkalisch reagirt (Herzog). Es verpufft auf glühende Kohlen geworfen. Es bedarf 13,45 Th. kaltes Wasser zu seiner Lösung; wenn dieses Jodkalium enthält, ist das Salz leichter löslich. Beim Lösen desselben in kochender Salpetersäure wird Jodsäure ausgeschieden, die beim Erkalten krystallisirt, während Salpeter gelöst bleibt. Dampft man zur Trockne ab, so erhält man ein Gemenge von 1 Aeq. Salpeter mit 1 Aeq. zweifach jodsaurem Kali, bei noch stärkerem Erhitzen wird alle Salpetersäure wieder ausgetrieben und das ursprünglich angewandte Salz krystallisirt wieder, wenn der Rückstand in siedendem Wasser gelöst wird. In Weingeist ist das Salz nicht löslich. Mit concentrirter Salzsäure behandelt bildet sich Chlorjod, welches mit Chlorkalium eine braunrothe krystallirende Doppelverbindung liefert.

Zweifach jodsaures Kali, $KO . 2IO_5 + aq.$, bildet sich, wenn man eine Lösung von neutralem Salz mit noch eben so viel Jodsäure versetzt, als sie enthält; es krystallisirt daraus in deutlichen prismatischen Krystallen, die in 75 Th. kaltem Wasser löslich sind, sauer zusammenziehend schmecken, auf glühenden Kohlen verpuffen, in Weingeist unlöslich sind und zwischen $+ 130^0$ und 150^0 ihr Krystallwasser verlieren. — Wenn der Lösung des neutralen Salzes etwas Salzsäure zugesetzt wird, so bildet sich bei freiwilliger Verdunstung ein Doppelsalz von der Zusammensetzung: $KCl + KO . 2IO_5 + aq.$ An der Luft wird es undurchsichtig. Es löst sich in 18—20 Th. kaltem Wasser. Beim Abdampfen in der Wärme zerfällt es in die beiden Salze. Durch Vermischen der Lösungen beider wird es nicht gebildet. Aber man kann es erhalten durch unvollständiges Sättigen von Chlorjod mit Kali, wobei sich das Gemisch erwärmt und beim Erkalten das Salz krystalli-

siren lässt. — Ein anderes Doppelsalz von zweifach jodsaurem Kali mit saurem schwefelsauren Kali: $KO \cdot 2 SO_3 + KO \cdot 2 IO_5 + 2$ aq. oder $KO \cdot SO_3 + HO \cdot IO_5$, wird bei gelindem Abdampfen der Mutterlauge gewonnen, welche man bei Bereitung des dreifach jodsauren Kalis mit Schwefelsäure erhält. Es bildet durchsichtige Krystalle. Durch Vermischen der Lösungen beider Salze entsteht es nicht.

Dreifach jodsaures Kali, $KO \cdot 3 IO_5 +$ aq., wird gebildet, wenn man zur kochenden Lösung des neutralen Salzes doppelt so viel Jodsäure setzt, als sie enthält, oder auch eine stärkere Säure, wie Schwefel- oder Phosphorsäure. Es schiefst beim langsamen Erkalten in rhombischen Krystallen an, die bei 170° nur $^5/_6$, bei 240° auch das letzte Sechstel Wasser verlieren. Es löst sich in 25 Th. kaltem Wasser, bei längerem Aufbewahren wird es röthlich.

Basisches jodsaures Kali, bildet sich, wenn jodsaures Kali mit überschüssigem Kali versetzt wird; die Zusammensetzung ist nicht näher untersucht.

Jodsaurer Kalk: $CaO \cdot IO_5 + 5$ aq., wird wie das Barytsalz erhalten, ist jedoch in Wasser weit löslicher als dieses, in Alkohol ist es unlöslich, verliert sein Krystallwasser unter 200°. Durch Glühen erhält man fünffach basisch überjodsauren Kalk, gemengt mit viel kaustischem Kalk, der sich durch Wasser ausziehen lässt. Es löst sich in 253 Th. kaltem und 75 Th. kochendem Wasser (Rammelsberg). Nach Gay-Lussac löst es sich nur in 454 Th. kaltem und 102 Th. heifsem Wasser, nach Berzelius in 400 Th. kaltem und 100 Th. heifsem Wasser. Dieser Unterschied scheint von der Untersuchung eines Salzes mit verschiedenem Wassergehalt herzurühren, da, nach Millon, das Salz 6 Aeq. Wasser enthält, von denen 5 Aeq. bei 100°, das letzte erst bei 190° weggeht. Auf Kohlen geworfen verpufft das Salz lebhaft. Mit concentrirter Salzsäure behandelt, wird die Flüssigkeit zwar braungelb, aber man kann daraus die Doppelverbindung von Chlorjod-Chlorcalcium nicht krystallisirt erhalten.

Jodsaures Kobaltoxydul, $CoO \cdot IO_5 +$ aq. Es fällt nicht nieder, wenn man schwefelsaures Kobaltoxydul mit jodsaurem Natron vermischt, sondern man muss frisch gefälltes kohlensaures Kobaltoxydul unter Erhitzung in Jodsäure lösen; beim Erkalten schiefst das Salz theilweise an. Den Rest erhält man durch Abdampfen in violettrothen Krystallkrusten. Es löst sich in 148 Th. kaltem und 90 Th. heifsem Wasser, bei 200° verliert es sein Krystallwasser. Beim Glühen entweicht Jod und Sauerstoff und es bleibt Kobaltoxydoxydul ($CoO \cdot Co_2O_3$) zurück. Löst man das Salz in Ammoniak, so fällt Weingeist daraus ein blassrothes Doppelsalz.

Jodsaures Kupferoxyd, $2(CuO \cdot IO_5) + 3$ aq., bildet sich als grünlich blauer Niederschlag beim Vermischen sehr concentrirter Lösungen von Kupfervitriol und jodsaurem Natron. Aus verdünnteren Lösungen fällt es erst nach längerer Zeit krystallinisch nieder. Es ist in 302 Th. kaltem und 154 Th. heifsem Wasser löslich, verliert sein Krystallwasser bei 200°, und hinterlässt beim Glühen reines Kupferoxyd. Salzsäure löst die Verbindung unter Chlorentwickelung, Ammoniak fällt daraus einen schwarzen Niederschlag von Jodstickstoff (Rammelsberg). Nach Millon giebt Jodsäure selbst in sehr verdünnten Kupferoxydlösungen einen hellbläulichen Niederschlag, der beim Umrühren verschwindet, später setzen sich dunkelblaue Krystallkörner, $CuO \cdot IO_5$

+ aq., ab. Dieselbe Verbindung lässt sich erhalten, wenn man die Kupfersalzlösung in Jodsäure giefst, oder diese bei gewöhnlicher Temperatur mit frisch gefälltem kohlensauren Kupferoxyd oder Oxydhydrat sättigt. — Der erste Niederschlag scheint eine wasserhaltigere Verbindung zu seyn. — Wäscht man Kupferoxydhydrat mit kochendem Wasser und übergiefst es dann mit einer hinreichenden Menge Jodsäurelösung, so erhält man ein olivenfarbiges Pulver, gleich zusammengesetzt mit den blauen Krystallen, welches aber erst bei einer etwa 40° höheren Temperatur alles Wasser verliert. Bei 240° verliert es nur $^2/_3$ seines Wassers, $3(CuO . IO_5) + aq$. Geglühtes Kupferoxyd, mit Jodsäure geschüttelt, nimmt Jodsäure und Wasser auf, ohne sein Ansehen zu verändern, indem sich eine nach der Formel $3(CuO . IO_5 + CuO) + aq$. zusammengesetzte basische Verbindung bildet. Kocht man aber die Mischung, so erhält man das olivenfarbige Salz (Millon).

In Ammoniak ist das jodsaure Kupferoxyd mit dunkelblauer Farbe leicht löslich, und eine heifs gesättigte Lösung setzt beim Erkalten dunkelblaue Krystalle, die Mutterlauge, bei Zusatz von Alkohol, ein hellblaues Krystallmehl ab, nach der Formel $CuO . IO_5 + 2NH_3 + 3aq$. zusammengesetzt.

Jodsaures Lithion, $LiO . IO_5$, durch Lösung von kohlensaurem Lithion in Jodsäure zu erhalten. Es lässt sich beim Abdampfen in Krystallkrusten gewonnen, bedarf aber nur 2 Th. Wasser zu seiner Lösung und enthält kein Krystallwasser.

Jodsaure Magnesia, $MgO . IO_5 + 4aq$. Schiefst bei gelindem Verdampfen einer Auflösung von kohlensaurer Magnesia in Jodsäure in glänzenden Krystallen an, welche in 3 Th. kochendem und 9,43 Th. kaltem Wasser löslich sind. In der Wärme werden die Krystalle sehr rasch undurchsichtig und verlieren Wasser, so dass man den Rest als aus $6(MgO . IO_5) + aq$. bestehend betrachten kann, erst bei 210° lassen sie sich vollständig von Wasser befreien (Millon). Beim Glühen hinterlassen sie reine Magnesia.

Jodsaures Manganoxydul, $MnO . IO_5$, erhält man am besten durch Fällung concentrirter essigsaurer Manganoxydullösung mit jodsaurem Natron. Aus Manganoxydulsalzen mit stärkerer Basis wird das Salz nur unvollständig und langsam gefällt. Der Niederschlag ist blassroth, in etwa 200 Th. Wasser löslich und hinterlässt beim Glühen reines Manganoxydoxydul (Rammelsberg); nach Berzelius enthält es 1 Aeq. Wasser.

Jodsaures Natron, $NaO . IO_5 + 2aq$., wird auf eine der bei dem Kalisalze beschriebenen Weise dargestellt. Die heifs gesättigte Lösung setzt, wenn man sie nicht bis unter + 5° abkühlen lässt, das Salz in seideglänzenden Nadeln ab, die bei 150° ihr Wasser vollständig verlieren. Wird aber die Flüssigkeit mit den Krystallen bis unter + 5° erkältet, so verwandeln sich die Krystalle, unter Aufnahme von weiteren 8 Aeq. Wasser, in prismatische Krystalle. Sobald die Temperatur über + 5° steigt, verwandeln sie sich sowohl in der Flüssigkeit wie an der Luft in die zuerst bezeichnete Verbindung, indem sie trübe werden (Rammelsberg). Beim Erkalten einer nicht concentrirten Lösung soll man 6 Aeq. Krystallwasser enthaltende Krystalle erhalten (Penny). Nach Millon liefert eine bei + 70° oder darüber verdunstete Lösung wasserfreies Salz; was aus einer Lösung beim Abkühlen von + 10° auf 0° anschiefst, soll 16. Aeq. Wasser enthalten, bisweilen aber auch mit 12

und 10 Aeq. Wasser krystallisiren. Eine Lösung, die erst bei + 20° zu krystallisiren beginnt, liefert zuerst grofse octaëdrische, 6 Aeq. Wasser, dann prismatische, 4 Aeq. Wasser, zuletzt nadelförmige, 2 Aeq. Wasser enthaltende Krystalle. Alle wasserhaltigeren Salze fatisciren an trockener Luft und hinterlassen das Salz mit 2 Aeq. Wassergehalt. Hiervon lösen sich 7,3 Th. in 100 Th. $14\frac{1}{4}$° warmem Wasser. Alkohol nimmt davon nichts auf. Nach Millon existiren saure Salze, die aber so leicht löslich sind, dass sie nicht krystallisiren und weifse, oft gummiähnliche Massen bilden. Nach Rammelsberg krystallisirt, wenn man jodsaures Natron, mit überschüssiger Jodsäure vermischt, zur Krystallisation abdampft, erst das neutrale Salz, dann freie Jodsäure. Beim Glühen schmilzt das Salz zuerst, verliert allen Sauerstoff und etwas Jod, wodurch es basisch reagirt.

Uebergiefst man Krystalle von jodsaurem Natron, die sich bei + 50° gebildet haben, mit concentrirter Jodkaliumlösung, so verwandeln sie sich bei einer Temperatur, die + 15° nicht übersteigt, in ein Doppelsalz von der Formel: $NaO . IO_5 + NaI + 20$ aq. oder $NaO . IO_2 + 10$ aq. (Mitscherlich). Mit Alkohol übergossen zerlegt sich das Salz in lösliches Jodkalium und zurückbleibendes jodsaures Kali, deshalb ist die letztere Formel gewiss unzulässig. Dasselbe Salz entsteht, wenn man eine Lösung von Natronhydrat vorsichtig mit Jod sättigt und unter + 15° der freiwilligen Verdampfung überlässt, bei höherer Temperatur bildet es sich nicht. — Jodsaures Natron mit Chlornatrium, $NaO.IO_5 + NaCl + 12$ aq., krystallisirt zuweilen aus der Flüssigkeit bei der Bereitung von basisch überjodsaurem Natron durch Einleiten von Chlor in eine, freies Natron enthaltende überjodsaure Natronlösung; an der Luft verwittert das Salz nicht, aber Wasser zieht daraus das Chlornatrium aus und hinterlässt jodsaures Natron mit 2 Aeq Wassergehalt.

Jodsaures Nickeloxyd, $NiO . IO_5 +$ aq., wird dargestellt, indem man frisch gefälltes Nickeloxydhydrat in Jodsäure löst oder 1 Th. schwefelsaures Nickeloxyd mit $1\frac{1}{2}$ Th. jodsaurem Natron zur Trockne verdunstet und daraus das schwefelsaure Natron mit Wasser auszieht. Beim Erkalten einer heifs gesättigten Lösung des Salzes schiefst es als hellgrünes, krystallinisches Pulver an; es bedarf $77\frac{1}{3}$ Th. kochendes und $120\frac{1}{3}$ Th. kaltes Wasser zur Lösung. Beim Glühen hinterlässt es reines Nickeloxyd. Von Ammoniak wird es leicht zu einer blauen Flüssigkeit gelöst, aus welcher Alkohol theils kleine Krystalle, theils ein hellblaues Pulver von der Zusammensetzung $NiO . IO_5 + 2 NH_3$ fällt.

Jodsaures Quecksilberoxyd, $HgO . IO_5$, bildet sich, wenn man durch Kali gefälltes Quecksilberoxyd mit Jodsäure digerirt. Es ist ein in Wasser unlösliches, kein Wasser enthaltendes weifses Pulver. Es entsteht nicht, wenn man auf trockenem Wege bereitetes Oxyd anwendet, oder wenn salpetersaure Quecksilberoxydlösung mit jodsaurem Natron zu fällen versucht wird. In Salzsäure ist es leicht löslich unter Chlorentwickelung. Wird die salzsaure Lösung mit Zinnchlorür vermischt, so entsteht ein rother Niederschlag von Quecksilberjodid, der durch weitere Einwirkung des Zinnsalzes gelb wird, durch die Bildung von Jodür-Jodid. Durch Hitze wird das jodsaure Quecksilberoxyd in Jodid verwandelt.

Jodsaures Quecksilberoxydul, $Hg_2O . IO_5$. Möglichst neutrale Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd werden durch

jodsaures Natron sogleich und vollständig weifs gefällt. Der Niederschlag enthält kein gebundenes Wasser. Salzsäure zersetzt ihn unter Chlorentwickelung, Ammoniak fällt aus dieser Lösung Jodstickstoff. In Salpetersäure ist das Salz schwer löslich. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich vollständig, wobei es in Jodid, Quecksilber und Sauerstoff zerfällt.

Jodsaures Silberoxyd, $AgO . IO_5$, erhält man durch Fällung von salpetersaurer Silberoxydlösung mit Jodsäure oder jodsaurem Natron. Der weifse Niederschlag ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in verdünnter Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak, woraus bei freiwilliger Verdunstung reines jodsaures Silberoxyd in kleinen Krystallen anschiefst. Schweflige Säure, in diese Lösung geleitet, wird in Schwefelsäure verwandelt und Jodsilber fällt nieder. Das Salz zerlegt sich beim Glühen in Jodsilber und Sauerstoffgas. Salzsäure zersetzt es leicht; es bildet sich Chlorsilber, Chlorjod und freies Chlor.

Jodsaurer Strontian, $SrO . IO_5 + aq.$, wird bei der Fällung einer heifsen Lösung von Chlorstrontium durch eine eben solche, von jodsaurem Natron als pulverförmiger Niederschlag erhalten. Beim Vermischen der kalten Lösung erhält man einen voluminösen flockigen Niederschlag, der bald krystallinisch wird und 6 Aeq. Wasser enthält. Das krystallinische Salz ist in 324 Th. kaltem und 110 Th. kochendem Wasser auflöslich. Beim Glühen zersetzt es sich ähnlich wie das Kalksalz.

Jodsaure Thonerde. Bei Lösung von feuchtem Thonerdehydrat in Jodsäure erhält man nach dem Verdunsten eine syrupdicke Flüssigkeit, aus der sich, über Schwefelsäure unter einer abschliefsenden Glocke stehend, allmälig leicht zerfliefsliche Krystalle abscheiden.

Jodsaures Uranoxyd, $U_2O_3 . IO_5 + 5 aq.$ Salpetersaures Uranoxyd wird durch Jodsäure oder jodsaures Natron als gelber Niederschlag aus seiner Auflösung gefällt. Es hinterlässt beim Glühen Oxyd-Oxydul, wird von Kali zerlegt, das ihm seine Säure entzieht, und nur schwer von Salpetersäure gelöst.

Jodsaures Uranoxydul. Durch Fällung von Uranchlorür erhalten, ist ein graugrüner Niederschlag, der sich bald zersetzt und dann Oxydsalz enthält.

Jodsaures Wismuthoxyd, $BiO . IO_5 + aq.$ Wenn zu einer Wismuthoxydlösung, die durch Wasser nicht mehr gefällt wird, jodsaures Natron im Ueberschuss zugesetzt wird, so erhält man alles Wismuthoxyd als jodsaures so vollständig als weifsen Niederschlag, dass in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff nur noch weifser Schwefel gefällt wird. Selbst in concentrirter Salpetersäure ist der Niederschlag fast unlöslich. Beim Glühen bleibt Wismuthoxyd mit Jodwismuth gemengt zurück.

Jodsaure Yttererde. Aus concentrirten Lösungen fällbar, bleibt sie beim Verdunsten der Lösung als krystallinische Kruste zurück. Sie löst sich in 160 Th. Wasser, enthält kein Krystallwasser und zersetzt sich bei raschem Erhitzen unter Feuererscheinung und Explosion.

Jodsaures Zinkoxyd, $ZnO . IO_5 + 2 aq.$ Zinkvitriol und jodsaures Natron werden in dem richtigen Verhältniss einzeln abgewogen, aufgelöst, vermischt zur Trockne verdampft und das schwefelsaure Natron mit Wasser ausgezogen. Das jodsaure Zinkoxyd bleibt alsdann als ein weifses, in 75,9 Th. heifsem und 113,8 Th. kaltem Wasser, in Salpetersäure und in Ammoniak lösliches Pulver zurück. Letztere Lösung

setzt bei freiwilligem Verdunsten Krystalle, beim Versetzen mit Alkohol ein weifses Krystallmehl ab; erstere werden an der Luft unter Ammoniakverlust undurchsichtig; Wasser zersetzt das Salz unter Abscheidung von Zinkoxyd; es ist nach der Formel $3 (ZnO . IO_5) + 4 NH_3$ zusammengesetzt.

Das jodsaure Zinkoxyd hinterlässt beim Glühen reines Zinkoxyd.

Jodsaures Zinnoxydul. Wenn jodsaures Natron mit Zinnchlorür versetzt wird, so entsteht anfangs ein weifser Niederschlag, der sich aber bald gelb, dann braun und grau färbt, indem sich Zinnchlorid bildet und Jod und Zinnoxyd ausgeschieden wird.

Unterjodsäure.

Die Unterjodsäure, von Millon entdeckt, hat die Formel IO_4, oder $IO_5 + IO_3$, oder $IO_7 + 3 IO_3$, und die Zusammensetzung:

			in 100 Th.
1 Aeq. Jod	=	1585,61 —	79,855
4 » Sauerstoff	=	400,00 —	20,145
		1985,61 —	100,000.

Man bereitet sie durch allmäliges Eintragen von 30 Th. gepulverter Jodsäure in 150 Th. in einem Platintiegel bis zum Sieden erwärmter Schwefelsäure, Fortsetzen der Erhitzung, bis neben Sauerstoff auch etwas Jod entweicht, und Abkühlenlassen der grünen Lösung neben Schwefelsäure unter einer luftdicht schliefsenden Glocke, bis sich Krystallkrusten von wasserhaltiger schwefelsaurer Jodunterjodsäure (s. S. 81) gebildet haben, die man auf einem Ziegelstein abtrocknet und einige Zeit der feuchten Luft aussetzt, wobei sich die beiden Säuren unter Anziehung von Wasser trennen. Die Jodunterjodsäure wird mit Alkohol und Wasser abgewaschen, und darauf 1—2 Stunden einer zwischen 130 und 150 Grad liegenden Temperatur ausgesetzt. Sie geht dadurch in Unterjodsäure über, welche indefs, auf diese Weise bereitet, auch wenn man sie noch einmal mit Weingeist wäschst und trocknet, schwierig rein und von Schwefelsäure frei zu erhalten ist. Die Darstellung der Unterjodsäure mit Salpetersäure ist oben S. 71 erwähnt.

Die Unterjodsäure stellt ein gelbes, amorphes Pulver dar, welches sich bei 170°—180° in Jod und Jodsäure zerlegt, von kaltem Wasser weder gelöst noch verändert, durch kochendes aber zersetzt wird. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht darauf, in der Hitze bildet sich Jodsäure und Jod. Heifse Schwefelsäure löst sie auf und beim Erkalten krysallisirt eine Verbindung: $2 SO_3 . HO, IO_4$. Salzsäure bildet damit unter Chlorentwickelung Chlorjod. Die wässerige Lösung der Alkalien erzeugt jodsaure Salze und etwas Jodmetall; mit den alkoholischen Lösungen derselben bildet sie damit ziegelrothe Verbindungen, die jedoch überaus schnell zersetzt werden und deshalb schnell von der Flüssigkeit getrennt werden müssen. Wirft man diese in Wasser, so löst sich jodsaures Salz auf, etwas Jod und reine Jodunterjodsäure werden abgeschieden. Durch Abwaschen mit Alkohol und Wasser erhält man auf diese Weise letztere vollkommen rein.

Jodunterjodsäure.

Die Formel dieser ebenfalls von Millon dargestellten Säure ist: I_5O_{19} oder $IO_7 + 4 IO_3$. Ueber ihre Darstellungsweise s. Jodsäure und

Unterjodsäure. Sie ist dieser letzteren bis auf die ockerähnlichere Farbe ganz gleich, nur dass Wasser langsamer auf sie einwirkt, und alkoholische Kalilösung sich damit violett färbt.

Ueberjodsäure.

Die Ueberjodsäure wurde von Ammermüller und Magnus entdeckt.

Formel IO_7.

Zusammensetzung:

			in 100 Th.
1 Aeq. Jod	=	1585,61	— 69,3
7 » Sauerstoff	=	700,00	— 30,7
1 Aeq. Ueberjodsäure		2285,60	— 100,0.

Die zweckmäfsigste Darstellungsweise scheint die von Bengisser[1]) angegebene zu seyn. Man löst in 100 Th. Wasser 7 Th. kohlensaures Natron auf, setzt 1 Th. Jod zu, und leitet in die erhitzte Flüssigkeit Chlor, bis sich kein schwer lösliches basisch überjodsaures Natron mehr abscheidet. Man löst dieses in Salpetersäure, die ganz frei von salpetriger Säure seyn muss, und setzt so lange salpetersaures Bleioxyd zu, als ein weifser Niederschlag von unlöslichem überjodsaurem Blei gebildet wird, wäscht diesen gut aus und zerlegt ihn durch verdünnte Schwefelsäure, von der man nun soviel zusetzt, dass noch ein wenig des überjodsauren Bleioxyds unzerlegt bleibt, von welchem bei seiner vollständigen Unlöslichkeit, sowie von dem schwefelsauren Bleioxyd die aufgelöste Säure leicht abgegossen und dann durch Abdampfen in wasserhaltigen luftbeständigen Krystallen erhalten werden kann.

Ammermüller und Magnus[2]) schreiben vor, jodsaures Natron mit wenigstens dreimal soviel kaustischem Natron gemengt, als in dem Salze enthalten ist, in Wasser zu lösen und Chlor in diese Lösung zu leiten. Chlornatrium bleibt gelöst, während schwerlösliches basisch überjodsaures Natron sich abscheidet, welches abfiltrirt, abgewaschen, in heifsem Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wird. Der Niederschlag ist basisch überjodsaures Silberoxyd. Man löst denselben in warmer Salpetersäure auf und erhält beim Abdampfen im Wasserbade Krystalle von neutralem überjodsaurem Silberoxyd, während salpetersaures Salz gelöst bleibt. Das neutrale überjodsaure Silberoxyd hat die Eigenschaft, durch Wasser zerlegt zu werden in vollkommen unlösliches basisches Salz und in freie Ueberjodsäure. Durch gleiche Behandlung des abgeschiedenen basischen Salzes erhält man natürlich jedesmal wieder die Hälfte der Säure in freiem Zustande.

Bei Beschreibung des jodsauren Baryts (S. 82) ist angegeben, dass dieses Salz beim Glühen unter Jod- und Sauerstoffgasentwickelung in fünffach basisch überjodsauren Baryt, $5 BaO . IO_7$ verwandelt wird. Zersetzt man diesen durch verdünnte Schwefelsäure, so erhält man zwar ebenfalls Ueberjodsäure, aber augenscheinlich wenig vortheilhaft, da zu viel Jodsäure bei dem Glühen zerstört wird (Rammelsberg[3]). Jodsaure Alkalien verlieren beim Erhitzen allen Sauerstoff, ohne dass

[1]) Annal. der Pharm. Bd. 17. S. 250.
[2]) Pogg. Annal. d. Phys. Bd. 28. S. 520.
[3]) Poggend. Ann. Bd. 44. S. 573.

sich Ueberjodsäure bildet; man kann daher die Ueberjodsäure nicht auf dieselbe Weise wie die Ueberchlorsäure darstellen.

Die Ueberjodsäure enthält im krystallisirten Zustande Wasser, sie schmilzt bei 130° und verliert bei 190° ihr Krystallwasser vollständig. Bei höherer Temperatur geht sie unter Sauerstoffverlust zuerst in Jodsäure über, die dann selbst in Jod und Sauerstoff zerfällt. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, an feuchter Luft zerfliefslich, in Alkohol und Aether nicht schwer löslich und kann damit gekocht werden, ohne sich zu zersetzen. Viele andere organische Substanzen reduciren sie. Salzsäure bildet damit Wasser, Chlorjod und freies Chlor. Schwefel wird dadurch nicht oxydirt, Phosphor aber theils in Phosphorsäure, gröfstentheils aber in Phosphoroxyd verwandelt. Metalle oxydiren sich darin zu basisch jodsauren Metalloxyden.

Ueberjodsaure Salze. Die Ueberjodsäure bildet zwei Reihen von Salzen, deren eine 1 Aeq., die andere 2 Aeq. Basis sättigt. Man kann die letzteren kaum für basische Salze halten, da wir keine basischen Verbindungen anderer Säuren mit der Kaligruppe kennen. Vielleicht ist die Ueberjodsäure darin als zweibasische Säure enthalten. Sie sind gröfstentheils sehr schwer löslich und zerlegen sich beim Glühen in Jodmetall und Sauerstoff oder ein Gemenge von Jodmetall und Metalloxyd. In verdünnter Salpetersäure sind sie leicht löslich. Die Auflösung des 1 Aeq. Natron enthaltenden überjodsauren Natrons fällt aus den Baryt-, Kalk-, Blei-, Silbersalzen Verbindungen der Ueberjodsäure mit 2 Aeq. dieser Basen und die Flüssigkeit wird sauer.

Ueberjodsaurer Baryt. Nur zwei basische Salze sind untersucht. Das fünffach basische $5BaO + IO_7$ erhält man durch Glühen von jodsaurem Baryt, oder eines Gemenges von Jodbaryum mit Baryumsuperoxyd. Die geringe Menge beigemengtes Jodbaryum lässt sich durch Wasser ausziehen, worin das Salz unlöslich ist; von Salpetersäure wird es gelöst, in Wasserstoffgas erhitzt, wird es unter Erglühen mit grünlichem Lichte zu Jodbaryum, freiem Baryt und Wasser reducirt, jedoch gewöhnlich unvollständig. Die salpetersaure Lösung giebt, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, einen gelbbraunen Niederschlag von basisch überjodsaurem Silberoxyd. Durch Ammoniak wird daraus ein anderes basisches Salz: $5BaO.2IO_7$, gefällt. Dieselbe Verbindung entsteht bei Fällung eines löslichen Barytsalzes und in Salpetersäure gelöstem 1 Aeq. Natron enthaltendem überjodsauren Natron durch Ammoniak oder beim Versetzen von salpetersaurem Baryt mit überjodsaurem Natron, welches 2 Aeq. Basis enthält. Hierbei wird die überstehende Flüssigkeit sauer. Der Niederschlag ist häufig gelblich, enthält 5 Aeq. Wasser, welche bei 100° fortgehen; längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt, verwandelt sich das Salz vollständig in jodsauren Baryt (Rammelsberg).

Ueberjodsaures Bleioxyd, $2PbO.IO_7$, bildet sich, wenn überjodsaures Natron in der geringsten Menge Salpetersäure gelöst, in eine salpetersaure Bleioxydlösung gegossen wird. Bei Anwendung von zuviel Salpetersäure, bleibt Ueberjodsäure gelöst und kann durch Zusatz von etwas kohlensaurem Bleioxyd gefällt werden. Dasselbe Salz bildet sich bei der Fällung von salpetersaurem Bleioxyd mit dem nur 1 Aeq. Natron enthaltenden überjodsauren Salze, wobei die Flüssigkeit sauer wird. Durch verdünnte Schwefelsäure wird der Niederschlag

zerlegt, in verdünnter Salpetersäure ist er leicht löslich, aber nicht in Wasser, selbst wenn er freie Ueberjodsäure enthält (Bengisser).

Ueberjodsaures Eisenoxyd. Sowohl Eisenoxyd- wie Oxydulsalze geben mit überjodsaurer Natronlösung gelbweifse Niederschläge, die leichtlöslich in Salpetersäure sind.

Ueberjodsaures Kali. Wenn man durch eine mit kohlensaurem oder ätzendem Kali versetzte Lösung von jodsaurem Kali Chlorgas leitet, so scheiden sich Krystallkörner von einem der Formel $KO.IO_7$ entsprechend zusammengesetzten schwerlöslichen Salze ab. Die wässerige Lösung dieses Salzes mit Kali versetzt, liefert ein anderes, ungefähr gleich schwer lösliches, noch einmal so viel Kali enthaltende Salz ($2KO.IO_7$), welches beim Glühen ein Gemisch von Kali und Jodkalium liefert, während das erste Salz reines Jodkalium giebt (Magnus und Ammermüller).

Ueberjodsaure Kalkerde. Aus einer neutralen Lösung von Ueberjodsäure in Natron fällt salpetersaurer Kalk basisch überjodsaure Kalkerde, wobei die Flüssigkeit sauer wird. Der Niederschlag ist in Salpetersäure leicht löslich. Glüht man jodsauren Kalk bei Luftabschluss, so erhält man basisch überjodsauren Kalk ($5CaO.IO_7$), gemischt mit Calciumoxyd, welches man durch Wasser ausziehen kann.

Ueberjodsaures Natron, $NaO.IO_7$, wird erhalten, wenn das doppelt soviel Natron enthaltende Salz mit der Säure gesättigt und die Lösung abgedampft wird. Es ist leicht löslich in Wasser, enthält kein Wasser, krysallisirt leicht, ist farblos und an der Luft unveränderlich. Beim Glühen hinterlässt es reines Jodnatrium.

Wenn eine Auflösung von jodsaurem Natron, die mit dreimal soviel Aetznatron, als ihr Gehalt an Natron im Salze beträgt, versetzt ist, mit Chlorgas gesättigt wird, oder auch, wenn 7 Th. kohlensaures Natron und 1 Th. Jod mit 100 Th. Wasser übergossen und in die heifse Lösung Chlor geleitet wird, so fällt das sog. basische Salz $2NaO.IO_7 + 3aq$ pulverförmig nieder. Es ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem dagegen etwas leichter löslich und kann aus einem kochenden Gemisch des neutralen Salzes mit Natronlauge krystallisirt erhalten werden. In der Weifsglühhitze verliert es neben 3 Aeq. Wasser 8 Aeq. Sauerstoff und hinterlässt $NaI + NaO$. Erhitzt man es aber nicht stärker als bis zum schwachen Glühen, wobei Glas erweicht, so gehen nur 6 Aeq. Sauerstoff fort und der Rückstand ist dann eine Verbindung von Jodnatrium mit basisch jodigsaurem Natron ($NaI + 3NaO.IO_3$) oder $2NaO.IO$. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, reagirt alkalisch, bleicht Pflanzenfarben, verliert aber diese Eigenschaft, wenn sie mit Wasser gekocht wird, indem sich jodsaures Natron bildet und das Salz leicht löslich wird. An der Luft scheidet sich, während die Masse feucht wird, allmälig Jod ab.

Ueberjodsaures Silberoxyd, $AgO.IO_7$. Wenn salpetersaures Silberoxyd zur Fällung des 2 Aeq. Natron enthaltenden überjodsauren Salzes angewandt wird, so erhält man einen grünlich gelben Niederschlag. Er ist ein basisches Salz. Man wäscht ihn mit salpetersäurehaltigem Wasser aus, löst ihn in warmer Salpetersäure, bis dieselbe fast nichts mehr aufnehmen kann, dampft in der Wärme ab und erhält dadurch schon in der Wärme wasserfreie, gelbe, pomeranzenfarbige Krystalle des neutralen Salzes, welche die oben angegebene Zusammensetzung besitzen. Warmes Wasser zerlegt es, zieht die Hälfte

der Jodsäure aus und hinterlässt einen Rückstand mit schwarzbrauner Farbe, der beim Reiben roth wird. Er ist nach der Formel $2AgO.IO_7 + aq.$ zusammengesetzt. Kaltes Wasser zerlegt die Krystalle ebenfalls, sie zerfallen damit zu einem gelben Pulver, welches der Formel $2AgO.IO_7 + 3 aq.$ entspricht, während sich ebenfalls die Hälfte der Ueberjodsäure auflöst. Löst man es in verdünnter etwas erwärmter Salpetersäure, so krystallisirt dasselbe Salz in strohgelben Krystallen. Uebergiefst man diese oder das gelbe Pulver dann mit kochendem Wasser, so verliert es lediglich 2 Aeq. Wasser und geht in die vorher beschriebene rothe Verbindung über. *V.*

Jodschwefel s. Schwefeljodür.

Jodschwefelsäure s. Schwefelbioxyjodid.

Jodselen s. Selenjodür.

Jodsilber. Die natürlich vorkommende Verbindung des Jod mit dem Silber ist bisher nur an wenigen Orten angetroffen worden. Del Rio fand sie zuerst in einem Serpentine zu Albarradon bei Mazapil in Zacatecas (Mexico); ferner kommt sie, nach Domeyko [1]), auf einem Gange in der Porphyrformation des Berges de los Algodones, südlich von Argueros in Chile vor; und endlich ist sie neuerlich zu Hiendelencina in der spanischen Provinz Guadalaxara [2]) angetroffen worden. Die Zusammensetzung des mexikanischen Jodsibers ist noch nicht genau ermittelt; Vauquelin fand nur 18,5 Proc. Jod darin; aufserdem Silber, Blei, Eisen und Schwefel. Das chilesische Jodsilber besteht, nach Domeyko, aus 46,89 Jod und 54,25 Silber, was nahe der Formel AgI entspricht. Ein Jodsilber von der Formel Ag_2I würde 22,6 Jod und 77,4 Silber enthalten. Möglicherweise könnte also das von Vauquelin analysirte eine solche Zusammensetzung haben. — Das Jodsilber kommt theils krystallinisch blättrig, theils erdig vor. Weder deutliche Krystalle, noch krystallinische Stücke mit deutlichen Blätterdurchgängen sind bisher beobachtet worden. Es ist von perlgrauer, gelblicher oder grünlich gelber Fabe, kaum härter als Talk, nicht geschmeidig und hat ein specif. Gew. von 5,504. Mehrere Tage dem Lichte ausgesetzt, verändert es die Farbe nicht. — Vor dem Löthrohre auf Kohle wird es roth, schmilzt sehr leicht, ertheilt der Flamme Purpurfarbe und giebt im Reductionsfeuer Silberkügelchen. In concentrirter Salz- und Salpetersäure löst es sich unter Entwickelung von Joddämpfen. *Th. S.*

Jodstärke. Gaultier de Claubry beobachtete zuerst die Eigenschaft des Stärkemehls, sich mit Jod blau zu färben. Da die Färbung schon bei $^1/_{50000}$ Gehaltes an Jod in einer Flüssigkeit deutlich erkennbar ist, so dient das Stärkemehl als empfindlichstes Reagens auf Jod. Rührt man Stärke mit Wasser an und setzt einige Tropfen Jodtinctur zu, so färben sich zuerst die einzelnen Stärkekörner nur äufserlich blau und erscheinen unter dem Mikroskop noch durchsichtig. Allmälig durchdringt die Färbung jedes einzelne Körnchen bis in die Mitte und sie werden undurchsichtig. Wird ein dünner Kleister von Stärke be-

[1]) Annal. d. mines, 4 sér., T. VI., p. 160.
[2]) Dufrénoy Traité. T. III., p. 190.

reitet und die klare abfiltrirte Flüssigkeit mit Jodtinctur versetzt, so entsteht eine scheinbar klare, durchsichtige Flüssigkeit. Lässt man aber diese Flüssigkeit gefrieren, oder versetzt man sie mit Mineralsäuren oder Alkohol, oder dampft man dieselbe auch nur unter der Luftpumpe ab, so ziehen sich die anfangs unsichtbar suspendirten Flocken zusammen und die getrockneten quellen, in frisches Wasser gebracht, nur noch auf. Versetzt man die stärkehaltende Flüssigkeit mit Jodkalium und dann mit Chlorwasser, so erhält man ebenfalls Jodstärke, diese behält ihre blaue Farbe jahrelang bei. Löst man Stärke in Salzsäure und setzt dann in Alkohol gelöstes Jod zu, so lange ein Niederschlag entsteht, sammelt denselben auf einem Filtrum (da er unlöslich in Säure oder salzhaltigem Wasser ist), und wäscht ihn dann mit kleinen Portionen Wasser, bis die Flüssigkeit intensiv blau gefärbt durchzulaufen beginnt, so erhält man eine feuchte blaue Masse, die unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure, zu einer schwarzblau glänzenden zerreiblichen, an der Luft Feuchtigkeit anziehenden und klebrig werdenden Masse eintrocknet. Sie enthält aber, auf diese Weise dargestellt, stets Salzsäure. Die in Wasser vertheilte Verbindung entfärbt sich bei Salz- oder Schwefelsäuregehalt allmälig theils durch Verflüchtigung von Jod, theils durch Umänderung der Stärke in Dextrin. Durch Kochen mit Wasser verliert die Jodstärke ihre Farbe, erhält sie aber beim Erkalten wieder; kocht man sehr lange, so kann sie, da sich mit den Wasserdämpfen zuletzt alles Jod verflüchtigt, sich dann nicht mehr färben. Es bildet sich hierbei etwas Jodwasserstoff, weshalb durch Kochen bleibend entfärbte Jodstärke bisweilen durch geringen Chlorwasserzusatz wieder blau wird. Ozon entfärbt Jodstärke sehr leicht. Chlor, im Ueberschuss zugesetzt, entfärbt die Jodstärke, indem sich Chlorjod bildet. Schwefelwasserstoff verwandelt das Jod in Jodwasserstoff. Brom, schweflige Säure, arsenige Säure, wirken ebenfalls entfärbend; Alkohol entzieht besonders beim Kochen alles Jod. Auch das Sonnenlicht bewirkt rasch die Entfärbung unter Jodwasserstoffbildung, weshalb Chlor, Salpetersäure etc. die Farbe wieder herstellen. Es ist nicht gelungen, Jodstärke von einer bestimmten Zusammensetzung darzustellen. Sie wird deshalb von vielen nicht als eine chemische Verbindung, sondern nur als ein Niederschlag von Jod in die Substanz der Stärke angesehen, wofür allerdings auch ihre Zersetzung durch Alkohol, siedendes Wasser etc. spricht. Liebig[1]) hat gezeigt, dass auch andere Körper, wenn sie mit Jod gleichzeitig aus einer Flüssigkeit gefällt werden, blaue Pulver, der Jodstärke ähnlich, liefern, deshalb aber nicht als in Stärke verwandelt betrachtet werden dürfen, dass es somit richtig ist, Stärke als ein Reagens auf Jod, aber nicht umgekehrt zu betrachten. Eine derartige blaue Verbindung entsteht z. B., wenn Leinwand oder Baumwolle mit 1 Th. Wasser und 3 Th Schwefelsäure übergossen zu einer gelatinösen Masse aufgeweicht, rasch mit alkoholischer Jodlösung übergossen und in reinem Wasser zerrieben wird. Der Versuch gelingt nicht, wenn man die Schwefelsäure vor dem Jodzusatz mit Wasser verdünnt. Aehnlich verhält sich Holzfaser. Lässt man die Schwefelsäure bis zum anderen Tage auf den Substanzen stehen, so verändern sich dieselben so weit, dass sie durch Wasser nicht mehr daraus gefällt werden, was bald nach dem Zusammenbringen der Fall ist; dann liefert aber auch Jodtinctur

[1]) Annal. d. Pharm. Bd. 42. S. 309.

kein blaues Pulver mehr, die Färbung scheint sonach nur daher zu rühren, dass gleichzeitig mit dem Jod ein weifser Körper gefällt wird.

V.

Jodstickstoff bildet sich nicht direct bei Einwirkung beider Bestandtheile auf einander, sondern entsteht jederzeit, wenn Jod mit überschüssigem Ammoniak in Berührung kommt. Wenn man feinvertheiltes Jod mit überschüssigem Ammoniak übergiefst, so bildet sich einerseits Jodammoniak, welches sich auflöst, und der freiwerdende Stickstoff vereinigt sich im Entstehungsmoment mit dem Jod zu einem braunschwarzen zarten Pulver. Nach Mitscherlich soll man das Jod in Königswasser lösen, also Chlorjod bilden und aus diesem durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak den Jodstickstoff fällen. Serullas löst Jod in Weingeist, fällt es durch Wasser aus und übergiefst es mit überschüssigem Ammoniak, wodurch er einen höchst leicht explodirenden Jodstickstoff erhält. Setzt man dagegen der alkoholischen Jodtinctur erst Ammoniak zu und fällt daraus durch Wasser den Jodstickstoff, so ist das Präparat weniger explosibel und kann im feuchten Zustande mit weniger Gefahr gehandhabt werden.

Der Jodstickstoff ist ein zartes braunschwarzes Pulver; selbst im feuchten Zustand explodirt er leicht durch Reiben, beim Trocknen selbst an freier Luft und oft durch die geringfügigsten Anlässe mit der furchtbarsten Heftigkeit. Es ist daher gut, das noch nasse Filtrum, selbst wenn man nur einige Gran Jod zur Darstellung verwendet hat — und man sollte nie mehr auf einmal nehmen —, in mehrere Stücke zu zerreifsen und diese weit auseinanderliegend zu trocknen. Beim Verpuffen entwickelt sich Stickgas, Joddampf, und im Dunkeln sieht man ein violettes Licht. In einer Atmosphäre von Ammoniakgas trocknet er ohne zu verpuffen und explodirt dann im trocknen Zustande auch bei Berührung lange nicht so leicht, als wenn er vorher der Luft ausgesetzt wurde (Millon). Zusatz starker Säuren veranlasst leicht das Verpuffen des Jodstickstoffs, Oele und Fette bewirken es nicht. Unter Wasser löst er sich unter Entwickelung einer kleinen Menge von Stickgas allmälig auf, indem jodsaures Ammoniak und Jodammonium gebildet werden. In Salpeter- oder Schwefelsäure haltendem Wasser findet diese Zerlegung in wenigen Minuten statt, aber häufig von kleinen Explosionen begleitet. Verdünnte Salzsäure löst ihn ohne Gasentwickelung auf. Die Lösung enthält Ammoniak, verbunden mit Salzsäure, Jodwasserstoff- und Jodsäure. Kali in sehr geringem Ueberschuss fällt daraus wieder Jodstickstoff, mit dem man dieselbe Operation mehrmals wiederholen kann, der jedoch stets an Menge dabei abnimmt, weil sich jedesmal etwas Stickgas entwickelt. Schwefelwasserstoff zerlegt ihn sogleich unter Bildung von Jodammonium, Abscheidung von Schwefel und Bildung einer geringen Menge Jodwasserstoff. Kalilauge oder Kalkmilch lösen ihn unter Entwickelung von ganz wenig Stickstoff, und Bildung von Ammoniak, Jodkalium und jodsaurem Salz auf.

Die Zusammensetzung des Jodstickstoffs ist nicht mit Sicherheit bekannt. Wahrscheinlich besteht er jedoch nicht aus Jod und Stickstoff allein, sondern enthält auch noch Wasserstoff; die Zerlegung durch Schwefelwasserstoff scheint zu beweisen, dass er Jodimid (I_2NH) oder Jodstickstoff-Ammoniak ($2NI_3 + NH_3$) ist, Bineau, Millon und Marchand halten ihn für INH_2, Jodamid, weil sich bei der Ver-

puffung etwas Jodammonium bildet, Andere für NI_3 oder NI, also eine reine Stickstoffverbindung des Jods ohne Wasserstoff, was jedenfalls aus den angeführten Gründen unrichtig erscheint. *V.*

Jodtinctur. Unter diesem Namen ist eine Lösung von 1 Th. Jod in 10 Th. Alkohol officinell. Bei längerem Stehen der Lösung bildet sich Jodwasserstoff in reichlicher Menge, den man am leichtesten nachweisen kann, wenn man die Tinctur mit Kupferfeilspänen schüttelt. Alles freie Jod wird dabei als Kupferjodür abgeschieden, und der Gehalt an freier Jodwasserstoffsäure lässt sich dann schon durch Lackmuspapier nachweisen oder durch Zusatz einer überschüssigen Lösung von 1 Th. Kupfervitriol und $2^1/_4$ Th. Eisenvitriol als Kupferjodür fällen und bestimmen. *V.*

Jodüre s. Jodmetalle.

Jodunterjodsäure s. Jodsäuren.

Jodwasserstoffäther s. Aethyljodür (Supplement).

Jodwasserstoffamilen, syn. mit Amyljodür (Supplement).

Jodwasserstoffsäure, *Acidum hydrojodicum.* Hydriodsäure. Formel: $HI = 1598,1$.

Zusammensetzung:

1 Aeq. Jod	=	1585,61	—	99,22
1 » Wasserstoff .	=	12,49	—	0,78
1 Aeq. Jodwasserst. .	=	1598,10	—	100,00.

Diese Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Sie kommt nicht im freien Zustande in der Natur vor, auch lässt sie sich nicht mit Vortheil aus Jodkalium mit Schwefelsäure darstellen, weil concentrirte Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure sich in schweflige Säure, Jod und Wasser zerlegen.

Sie wird dadurch erhalten, dass man 9 Th. Jod und 1 Th. Phosphor ($= 3$ Aeq. $I + 1$ Aeq. P) in einer unten zugeschmolzenen Röhre so weit erwärmt, dass die Verbindung zu Jodphosphor (PI_3) stattfindet, die geschmolzene erkaltete Masse mit Glaspulver oder Sand bedeckt, alsdann etwas Wasser darauf giefst und das Ende des Rohres mit einer Entbindungsröhre durch Kautschuck verbindet. Man sucht die Anwendung des Korks zu vermeiden, weil dieser viel Jodwasserstoffsäure absorbirt und dabei in eine schwarze Masse verwandelt wird. Besser bereitet man sie aus einem Gemenge von 1 Th. Phosphor mit 14 Th. Jodkalium und 20 Th. Jod, die man mit etwas Wasser anreibt ($P + 2KI + 5I + 7HO = 2KO.PO_5 + 7HI$). Das Gemisch erwärmt sich nach einigen Augenblicken so stark von selbst, dass man gut thut, den Kolben in kaltes Wasser zu tauchen und erst gegen Ende der Entwickelung des Gases etwas zu erwärmen (Millon).

Nach d'Arcet erhält man den Jodwasserstoff rasch und leicht, wenn man unterphosphorige Säure, die so concentrirt ist, dass sie beim Erwärmen Phosphorwasserstoff entwickeln würde, mit ihrem gleichen Gewicht Jod in einem passenden Destillirapparat gelinde erwärmt; es

bleibt weifse Phosphorsäure zurück, welche etwas von der Verbindung von Jodwasserstoff mit Phosphorwasserstoff eingemengt zu enthalten scheint.

Nach Mene ist die beste Bereitungsart: 6 Th. krystallisirtes schwefligsaures Natron mit 3 Th. Jod und 1 Th. Wasser zusammenzureiben und gelinde zu erhitzen, wobei die schweflige Säure auf Kosten des Wassers in Schwefelsäure und das Jod in Jodwasserstoff verwandelt wird, welcher entweicht.

Man kann das jodwasserstoffsaure Gas nicht gut über Quecksilber auffangen, da es sich damit leicht zerlegt in Jodquecksilber und freien Wasserstoff; eben so wenig über Wasser, von dem es in sehr grofsem Maafse absorbirt wird. Man leitet es deshalb nur auf den Boden trockener Flaschen, aus denen es seiner grofsen specifischen Schwere halber (4,443) die Luft leicht verdrängt.

Das Gas ist farblos, riecht stechend, schmeckt stark sauer; durch Luft- und Lichteinwirkung zersetzt es sich allmälig, bei Anwendung von Hitze, namentlich wenn Luft beigemengt ist, sogleich unter Abscheidung von Jod. Brom und Chlor zerlegen es. Wasserfreie Schwefelsäure absorbirt viel von dem Gase und zerfliefst damit zu einer braunrothen Flüssigkeit (Aimé).

Bei — 51° C. gefriert das Jodwasserstoffgas zu einer festen eisähnlichen Masse, die bei etwas höherer Temperatur wieder schmilzt; bei 0° übt die flüssige Jodwasserstoffsäure einen Druck von 3,97 Atmosphären, bei 15,5° schon einen Druck von 5,86 Atmosphären aus (Dumas).

Jodwasserstoffsäure, wässerige. Man erhält sie entweder, indem man das auf eine der vorher beschriebenen Weisen bereitete Gas in Wasser leitet, oder indem man Schwefelwasserstoffgas durch Wasser gehen lässt, worin Jod vertheilt ist. Auch Jodblei, in Wasser vertheilt, kann auf gleiche Weise behandelt werden. Bei Anwendung von reinem Jod thut man wohl, erst eine geringe Menge recht fein mit Wasser abzureiben, dann das Schwefelwasserstoff einzuleiten, die gebildete Jodwasserstoffsäure mit Jod zu sättigen, diese Lösung wieder mit Schwefelwasserstoff zu behandeln u. s. f. Wenn man gleich anfangs alles Jod in dem Wasser vertheilt, so wird es von dem niederfallenden Schwefel so dicht umhüllt, dass das Gas nicht weiter darauf wirken kann, man muss alsdann den Bodensatz öfter herausnehmen und sorgfältig zerreiben, wobei es dennoch schwierig bleibt, alles Jod in Jodwasserstoff zu verwandeln. Nach vollendeter Einwirkung verjagt man den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch rasches Erwärmen.

Die möglichst concentrirte Jodwasserstoffsäure raucht stark an der Luft, durch Erwärmen verliert sie Gas, bis ihr Siedepunkt auf 126° und ihr specif. Gew. auf 1,7 gestiegen sind, dann destillirt sie mit 11 Aeq. Wassergehalt über. Eine schwächere Säure concentrirt sich bis zu diesem Grad beim Abdampfen, indem zumeist nur Wasser weggeht. An der Luft zersetzt sie sich allmälig in Jod, was sich in Krystallen ausscheidet und in entweichendem Wasserstoff. Wenig Chlor oder Brom fällt daraus das Jod, mehr Chlor bildet Chlorjod. Salpetersaure Schwefelsäure, Chlorsäure, Jodsäure und Eisenoxydsalze oxydiren den Wasserstoff. Die meisten Metalle nehmen das Jod auf und scheiden den Wasserstoff ab. Die Metalloxyde verwandeln sich unter Wasserbildung in Jodmetalle. Baryumsuperoxyd scheidet Jod ab, wenn etwas Säure zugesetzt wird.

V.

Johannisbrod, *Siliqua dulcis*, heifsen die Früchte von *Ceratonia Siliqua*, einem in Syrien, Kleinasien und Griechenland einheimischen, in Südeuropa cultivirten Baume, der zu den Cäsalpinieen gehört. Sie sind hülsenartig, 3—10 Zoll lang, $^3/_4$—1 Zoll breit, dunkelbraun, mit einer lederartigen Schale umgeben, und enthalten ein braunes süfses Mark, welches in Fächer vertheilt ist und in jedem Fache einen elliptischen, braunen, glänzenden Kern enthält. Die Schalen sind reich an Traubenzucker, enthalten aufserdem, nach Reinsch, Gummi, Eiweifs, Pflanzenleim, Pektin, etwas Gerbstoff, fettes Oel und Stärke. Die Kerne enthalten viel Schleim und Gummi, aufserdem Eiweifs, Pflanzenleim, Stärke, Gerbstoff, fettes Oel und Wachs.

Der Geruch nach Buttersäure, welchen das Johannisbrod verbreitet, bewog Redtenbacher, dasselbe mit etwas Schwefelsäure und Wasser zu destilliren. Er erhielt ein saures Destillat, welches mit kohlensaurem Natron neutralisirt, abgedampft und wieder mit Schwefelsäure zersetzt, eine ölige Schicht von Buttersäurehydrat ausschied, die zur Reinigung nochmals für sich destillirt werden musste. Die Säure enthielt eine Spur Ameisensäure. 5 Pfd. Johannisbrod gaben fast eine halbe Unze reines Buttersäurehydrat. Nach Marsson kann man jedoch viel mehr gewinnen, wenn man die zerstampften Früchte mit Wasser und Kreide gemengt einige Zeit bei 25—30° in Gährung versetzt, nach beendeter Gährung das Gemisch mit Wasser verdünnt, aufkocht und dann mit Schwefelsäure destillirt. Durch Neutralisiren mit kohlensaurem Natron, Abdampfen und wieder Zersetzen mit Schwefelsäure, erhielt er aus 4 Pfd. Johannisbrod 5 Unzen reines Buttersäurehydrat und $3^3/_4$ Unzen einer wasserhaltigen concentrirten Buttersäure, verunreinigt durch etwas Ameisensäure. Der Buttersäuregehalt ist demnach wohl von dem Zucker herzuleiten. *Wp.*

Johanniskraut. *Hypericum perforatum* L. Diese Pflanze, welche in den Apotheken gebraucht wird, enthält, nach Buchner, in ihren gelben Blumen Gummi, eisengrünende Gerbsäure, Gerbsäureabsatz, Extractivstoff, Pectinsäure und als merkwürdigsten Bestandtheil ein rothes Harz, Hypericum- oder Johanniskrautroth genannt. Dieses Harz ist weich, im Geruch den Blumen ähnlich, schmilzt über 100° und wird bei weiterem Erhitzen zersetzt. In Wasser ist es unlöslich, von Alkohol, Aether, ätherischen und erwärmten fetten Oelen wird es aufgelöst, und ertheilt denselben je nach der Concentration eine weinrothe bis blutrothe Farbe. Alkalien lösen es mit grüner Farbe auf. Nach Marquart ist es ein Gemenge von dem harzigen gelben Farbestoff der Blumen, Marquart's Anthoxanthin, mit rothem Farbestoff, welchen man dadurch scheiden kann, dass man die Blumen mit Alkohol von 84 Procent auszieht und den Alkohol wieder abdestillirt, bis nur der Wassergehalt übrig ist, worauf das gelbe Harz in der wässerigen Lösung des rothen Farbestoffs schwimmt. *Schn.*

Johanniskrautroth, Hypericumroth, s. Johanniskraut.

Johannisöl oder Hypericumöl wird erhalten durch Auskochen der Blüthen, wohl auch der Früchte von *Hypericum perforatum*, mit Olivenöl. Diese Pflanzentheile enthalten eine dunkelrothe, harzglänzende, durchscheinende, weichharzähnliche Substanz, die einen

kamillenähnlichen Geruch besitzt, etwas scharf und gelinde aromatisch schmeckt, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren ist, sich aber leicht in Alkohol, ätherischen Oelen und Aether löst. In fetten Oelen wird es nur unter Beihülfe von Wärme gelöst, deshalb müssen dieselben damit gekocht werden. Mit den Erden und schweren Metalloxyden giebt es gelbe Niederschläge, die Alkalien lösen es mit grüner Farbe.

Das officinelle Hypericumöl ist häufig verfälscht, indem man dem Oel die rothe Farbe durch Alkanna und den Geruch durch Kamillen giebt. *V.*

Johannit s. Uran-Vitriol.

Iolit s. Cordierit.

Ionen s. Anion.

Ipecacuanha, Brechwurzel. Es kommen mehrere Sorten Ipecacuanhawurzel im Handel vor, deren Stammpflanzen sämmtlich in Brasilien und in Mexico einheimisch sind. Man unterscheidet die geringelte mit mehreren Varietäten, die gestreifte schwarze, die mehlige und die weiſse holzige Brechwurzel. Von diesen ist nur die geringelte officinell. Sie stammt von *Cephaëlis Ipecacuanha W.*, *Callicocca I. Brotero* ab, und zeigt auf dem Bruche deutlich eine starke Rindenschicht und einen innern holzigen Kern, der leicht von der Rinde zu trennen ist. Pelletier hat sie analysirt, und Rinde und Kern, jedes besonders, untersucht. Aether zog aus der Rinde zunächst unter gelblicher Färbung ein Fett aus, das fast geschmacklos war, aber in der Wärme einen starken, widerlichen Geruch, von ätherischem Oele herrührend, verbreitete. Alkohol gab hierauf eine braungelbe Tinctur, die schon beim Erkalten, noch mehr beim Abdampfen Wachs absetzte. Der nach dem Verdunsten des Alkohols bleibende Rückstand wurde mit Wasser behandelt; der Auszug, verdunstet, gab eine zerflieſsliche, säuerliche, geruchlose, aber bitter und etwas scharf schmeckende Substanz. Die Säure in diesem Auszuge wurde mit gebrannter Magnesia neutralisirt und dadurch der wirksame Bestandtheil der Wurzel, das Emetin, niedergeschlagen (s. d. Art.), welches aus dem noch überschüssige Magnesia enthaltenden Niederschlage, nachdem er zur Entfernung von Farbstoff mit kaltem Wasser behandelt worden, durch Alkohol ausgezogen werden konnte. Wegen ihrer Reaction auf Eisensalze hielt Pelletier die Säure für Gallussäure. Kaltes Wasser zog aus der Wurzelrinde Gummi aus, kochendes löste Stärke auf. 100 Th. Rindensubstanz geben auf diese Weise 2 Th. Fett und ätherisches Oel, 16 Th. Emetin, 6 Th. Wachs, 10 Th. Gummi, 42 Th. Stärke, 20 Th. Holzsubstanz und Spuren von Gallussäure.

Der innere holzige Kern gab, eben so behandelt, dieselben Substanzen, nur statt des Wachses einen Extractivstoff. Sein Gehalt an Emetin ist viel geringer.

Die andern Sorten von Brechwurzel zeigen hinsichtlich der Qualität ihrer Bestandtheile keine wesentliche Verschiedenheit von der geringelten, wohl aber in Betreff der Quantität. Die geringelte enthält am meisten Emetin. *Wp.*

Iridium[1]). Einfacher, zu den Metallen gezählter Körper. Entdeckt 1804 von Tennant, und wegen seiner Eigenschaft, Salzlösungen von fast allen Farben des Regenbogens (Iris) zu bilden, mit diesem Namen belegt. Später hinsichtlich seiner Verbindungen von Berzelius genauer untersucht. Chemisches Zeichen: Ir. Atomgewicht: 1233,499.

Das Iridium wurde bis jetzt nur als Gemengtheil des Platinsandes, in Begleitung von Platin, Osmium, Palladium, Rhodium etc. in der Natur angetroffen. Es findet sich theils als gediegen Iridium oder sogenanntes Platiniridium (Iridium mit einem mehr oder weniger beträchtlichen Gehalt an Platin und aufserdem geringeren Mengen von Palladium, Rhodium, Kupfer etc.) oder, wohl in gröfserer Menge, als Osmium-Iridium (eine Legirung von Osmium und Iridium in verschiedenen Gewichtsverhältnissen) dem platinführenden Sand beigemischt, theils macht es, zum Theil wohl auch als Osmium-Iridium demselben eingeschlossen, einen Bestandtheil des eigentlichen Platinerzes selbst aus. Der Gehalt des letzteren an Iridium ist verschieden und variirt von 1 bis 5 Procent. Am reichsten daran ist das Platinerz von Nischne-Tagilsk am Ural, welches nach Berzelius 3 bis 5 Procent seines Gewichts enthält. Nach Herrmann kommt es im Platinsande vom Ural aufserdem noch in einem eigenthümlichen Mineral vor, von ihm Irit genannt, in welchem ein Oxyd von Iridium mit den Oxyden von Osmium, Eisen und Chrom verbunden ist. (S. d. Art. Platinerz, Osmium-Iridium, Platin-Iridium und Irit.)

Das Verfahren zur Darstellung des Iridiums ist verschieden, je nachdem man die aus dem Platinerz ausgesuchten reinen Körner von Osmium-Iridium, oder den ganzen bei der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser ungelöst bleibenden Rückstand dazu verwendet. Im ersteren Fall, in welchem man, da das Osmium-Iridium wenig oder gar keine andere Metalle enthält, das Iridium hauptsächlich nur vom Osmium zu scheiden hat, werden die sehr harten Körner und Krystallblättchen von Osmium-Iridium zunächst möglichst fein zertheilt, indem man sie mit einem stählernen Hammer auf einer Stahlfläche zerschlägt, und die Stücke darauf in einem Stahlmörser zerreibt. Das Pulver wird hierbei durch abgeriebenen Stahl verunreinigt, von welchem es durch mehrstündiges Digeriren mit Salzsäure und darauf folgendes Waschen mit Wasser befreit wird. Nach dem Trocknen vermischt man es hierauf mit höchstens dem gleichen Gewicht gepulvertem Salpeter, bringt dieses Gemisch in einen Tiegel, oder, wenn man

[1]) In neuerer Zeit hat Claus über die im Platinerz enthaltenen Metalle eine ausführliche Untersuchung angestellt, welche vorzüglich ein von ihm im Platinerz aufgefundenes neues Metall, das Ruthenium, zum Gegenstand hat, sich jedoch auch auf das Iridium bezieht, und hinsichtlich dieses Metalls zu Resultaten geführt hat, die von denen der älteren Untersuchungen vielfach abweichen. Da diese Untersuchung bis jetzt blofs im Auszuge erschienen ist und ihre vollständige Bekanntmachung noch bevorsteht, da ihre Ergebnisse noch unzusammenhängend und lückenhaft sind, und sich überdies nur im Zusammenhang mit den das neue Metall betreffenden Beobachtungen leicht übersichtlich wiedergeben lassen, so ist in dem vorstehenden Artikel und in den übrigen Artikeln, welche die Iridium-Verbindungen betreffen, auf diese Untersuchung, welche übrigens im Auszuge in den Ann. der Chem. und Pharm. Bd LIX, p. 234, enthalten ist, noch keine Rücksicht genommen, sondern es wird in Betreff ihrer auf die Art. Platinerz und Ruthenium verwiesen.

auch die entweichende Osmiumsäure gewinnen will, in eine mit Vorlage versehene Porcellanretorte, und setzt es darin einer allmälig bis zum Weifsglühen und zum Aufhören der Gasentwickelung gesteigerten Hitze aus. Das Iridium wird dabei durch den Sauerstoff der Salpetersäure zu Iridiumsesquioxyd, das Osmium zu Osmiumsäure oxydirt, welche letztere theils mit dem Kali verbunden zurückbleibt, theils von dem entweichenden Stickoxydgas mit fortgeführt wird, und in Ammoniak, welches man in die Vorlage gegossen hat, aufgefangen werden kann (s. d. Art. Osmium). Die geglühte Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgeweicht, und darauf bis zur sauren Reaction mit Salpetersäure vermischt. Diese macht das Iridiumsesquioxyd und die Osmiumsäure, welche mit dem Kali verbunden waren, und von denen ersteres der Flüssigkeit eine dunkelbraune Farbe ertheilte, frei. Durch Destillation im Wasserbade wird darauf die Osmiumsäure aus der Mischung abgeschieden. Der Rückstand in der Retorte besteht dann aus Iridiumsesquioxyd, welches als braunes Pulver ungelöst ist, und aus einer Auflösung von salpetersaurem Kali, die zugleich eine geringe Menge salpetersaures Iridiumoxyd enthält, und dadurch eine blass purpurrothe Farbe angenommen hat. Indem man die Auflösung von dem Bodensatz decantirt und zur Entfernung der freien Säure abdampft, schlägt sich das Iridiumoxyd daraus nieder und kann auf diese Art gewonnen werden. Das ungelöste Iridiumsesquioxyd wird gut mit Wasser ausgewaschen und darauf mit concentrirter Salzsäure behandelt. Dabei entwickelt sich Chlor, herrührend von der Einwirkung der Salzsäure auf einen Antheil Salpetersäure, welcher von dem Iridiumsesquioxyd zurückgehalten wurde, und letzteres wird zu Iridiumsesquichlorid aufgelöst. Das Digeriren wird mit neuen Antheilen von Salzsäure fortgesetzt, so lange sich noch etwas auflöst, worauf ein brauner Rückstand bleibt, der theils aus Iridiumsesquioxyd im unlöslichen Zustande, theils aus unverändertem und oft nicht hinreichend fein zerriebenem Osmium-Iridium und aus dem Schmelzgefäfs aufgenommener Kieselsäure besteht, und aus welchem durch wiederholtes Schmelzen mit Salpeter, nachdem die Kieselsäure durch Kochen mit kohlensaurem Kali ausgezogen war, noch mehr Iridium gewonnen werden kann. Die klar filtrirte Auflösung in Salzsäure vermischt man darauf mit aufgelöstem Salmiak; dadurch entsteht im Anfange Ammonium-Iridiumsesquichlorid, welches sich jedoch alsbald in Ammonium-Iridiumchlorid und Ammonium-Iridiumchlorür zersetzt (s. d. Art. Iridiumsesquichlorid-Doppelsalze). Das erstere dieser Salze scheidet sich als schwarz-rother Niederschlag gröfstentheils ab, das Chlorürsalz bleibt dagegen mit grüner Farbe gelöst und kann, mit überschüssigem Salmiak gemengt, durch Abdampfen der Flüssigkeit gewonnen werden. Durch Glühen, wobei Salzsäure, Salmiak und Stickstoffgas entweichen, gewinnt man aus beiden Salzen metallisches Iridium.

Soll dagegen der in Königswasser unlösliche Antheil des Platinerzes, wie er nach dem Ausziehen des Platins als schwarze aus gröberen und feineren Körnern bestehende Masse zurückbleibt, und aus der Platin-Raffinerie in Petersburg in den Handel kommt, zur Darstellung des Iridiums dienen, so ist das vorstehende Verfahren nicht geeignet, möglichst reines Iridium zu erhalten, weil dieser Rückstand aufser Osmium-Iridium noch andere Mineralien, wie Platin-Iridium, ungelöstes Platinerz, Chromeisen, Titaneisen etc. eingemengt enthält. Man bedient

sich dann einer der folgenden Methoden, von denen die zweite indess ebenso gut bei reinem Osmium-Iridium anwendbar ist. 1) Nach Berzelius wird die schwarze Masse nach gehöriger Zertheilung auf angegebene Art mit Salpeter geschmolzen, die geglühte Masse mit Wasser aufgeweicht, mit überschüssiger Salzsäure vermischt, und die Osmiumsäure davon abdestillirt. Der Rückstand in der Retorte, in welchem das Iridium als Kalium-Iridiumchlorid und Kalium-Iridiumchlorür enthalten ist, wird darauf, nachdem man ihn mit soviel Wasser vermischt hat, dass das Filter nicht mehr von der Säure zerfressen wird, filtrirt. Die durchlaufende Flüssigkeit enthält aufser Chlorkalium, Kalium-Iridiumchlorür und einer geringen Menge des Chlorid-Doppelsalzes Eisen, Chrom und Titan, der Rückstand auf dem Filter besteht dagegen hauptsächlich aus Kalium-Iridiumchlorid. Er wird, da dieses Salz in reinem Wasser löslich ist, mit 60procentigem Weingeist ausgewaschen, so lange das aus dem Filter Abfliefsende noch eine grüne Farbe zeigt. Aus der filtrirten Flüssigkeit kann das darin aufgelöste Iridium gewonnen werden, indem man sie durch Verdunsten vom Alkohol befreit, dann wieder mit Wasser verdünnt, und hierauf längere Zeit kochen lässt, wodurch die Titansäure gefällt wird, worauf man nach Abscheidung derselben durch Digeriren mit reinem Zink das Iridium aus der Flüssigkeit niederschlägt. Die auf dem Filter gebliebene, mit Weingeist ausgewaschene Masse wird mit Wasser ausgekocht, wodurch das Kalium-Iridiumchlorid gelöst wird. Die Lösung wird zur Trockne verdunstet, und der Rückstand innig mit seinem doppelten Gewicht kohlensauren Kalis gemischt, welches Gemisch dann bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt wird. Dabei bildet sich Chlorkalium und Iridiumoxyd, welches jedoch sogleich unter Verlust von $1/4$ des Sauerstoffs in Iridiumsesquioxyd übergeht. Zu dieser Operation eignet sich am besten ein Tiegel von Silber; bei Anwendung eines Platintiegels bildet sich leicht etwas Iridium-Platinchlorür, welches indess dadurch, dass man die innere Fläche des Tiegels vorher mit kohlensaurem Kali bedeckt, verhindert werden kann. Die geglühte Masse wird zur Auflösung des Chlorkaliums mit Wasser behandelt, und das Iridiumsesquioxyd abfiltrirt und ausgewaschen, wobei man, wenn es mit durch das Filter zu gehen anfängt, salmiakhaltiges Wasser anwenden kann. Es ist in diesem Zustande noch nicht rein, enthält vielmehr Platin und Rhodiumoxyd, vielleicht auch Palladiumoxyd, und fast immer Osmiumoxyd. Das Platin wird daraus durch Königswasser ausgezogen. Zur Entfernung von Rhodium- und Palladiumoxyd wird es darauf eine Stunde lang mit seinem vierfachen Gewicht sauren schwefelsauren Kalis geschmolzen, welches Salz diese Oxyde auflöst und dadurch eine dunkelbraune, nach dem Erkalten gelbe Farbe annimmt. Nach dem Auslaugen mit Wasser und Trocknen wird das Schmelzen mit demselben wiederholt, bis das Salz sich dabei nicht mehr gelb färbt. Das Iridiumsesquioxyd wird darauf mit heifsem Wasser ausgewaschen, und entweder durch starkes Glühen für sich oder durch Wasserstoffgas reducirt. 2) Nach Wöhler, dessen Methode auch von Berzelius als die leichteste und vortheilhafteste angesehen wird, wird der schwarze in Königswasser unlösliche Antheil des Platinerzes, den man zu diesem Zweck nicht zu pulvern braucht, aus welchem man aber die gröberen Körner von Osmium-Iridium zuvor auslesen kann, mit seinem gleichen Gewicht verknisterten und fein geriebenen Kochsalzes gemengt und dieses Gemenge in einer

langen und weiten Glasröhre bis zum schwachen Glühen erhitzt, während durch dieselbe ein Strom von Chlorgas geleitet wird. Das Iridium verwandelt sich dabei, ohne dass das Titaneisen angegriffen wird, in Iridiumchlorid, welches sich mit dem Chlornatrium zu einem Doppelsalz verbindet. Aus dem Osmium entsteht Osmiumchlorid, von welchem ein Theil ebenfalls mit dem Chlornatrium zusammentritt, ein anderer Theil aber gleich nach seiner Bildung durch den von dem Chlorgas, welches absichtlich vor seinem Eintritt in die Röhre nicht getrocknet wird, mit fortgeführtem Wasserdampf zersetzt wird. 2 At. Osmiumchlorid ($Os Cl_2$) zersetzen sich nämlich mit 4 At. Wasser in Osmiumsäure ($Os O_4$), metallisches Osmium und 4 Aeq. Salzsäure. Das ausgeschiedene Osmium verwandelt sich auf's Neue in Osmiumchlorid, welches wiederum theils mit Chlornatrium verbunden bleibt, theils sich mit Wasser unter Bildung von Osmiumsäure zersetzt etc. Zugleich sublimirt sich in dem hintern Ende der Röhre auch oft eine geringe Menge grünes Osmiumchlorür und rothes Osmiumchlorid. Zur Auffangung der flüchtigen Osmiumsäure mündet das hintere Ende der Röhre in einem Ballon, welcher kalt erhalten wird und von welchem wiederum ein zweischenkliges Rohr ausgeht, dessen Mündung in wässeriges Ammoniak oder Kali gestellt wird. Die Dämpfe der Osmiumsäure verdichten sich dann theils in diesem Ballon zu Krystallen, theils werden sie noch weiter durch das Glasrohr fortgeführt und von der Alkalilösung absorbirt. Hinsichtlich der weiteren Verarbeitung dieser osmiumhaltigen Producte s. d. Art. Osmium. Bei langsamer Entwickelung des Chlors wird dasselbe während längerer Zeit von dem Inhalt der Glasröhre vollständig absorbirt, und wenn nach einigen Stunden Blasen desselben in das vorgeschlagene Ammoniak oder Kali gelangen, so ist die Operation beendigt. Der schwach zusammengesinterte Inhalt der Röhre wird hierauf mit Wasser behandelt, in welchem sich Iridium- und Osmium-Natriumchlorid nebst überschüssigem Chlornatrium mit tief braunrother Farbe auflösen; das Osmiumchlorid zersetzt sich jedoch zum Theil mit dem Wasser und bildet Osmiumsäure, welche sich durch ihren Geruch zu erkennen giebt. Die Flüssigkeit wird von dem ungelösten Rückstand decantirt, und die Osmiumsäure davon abdestillirt, wobei man die Dämpfe derselben in Ammoniak leitet. Die rückständige Lösung wird klar filtrirt, und unter allmäligem Zusatz von kohlensaurem Natron abgedampft. Dabei entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag, welcher nach Berzelius Iridiumsesquioxyd ist, was ein Freiwerden von Sauerstoff bei seiner Bildung vorauszusetzen scheint. Das kohlensaure Natron wird zuletzt im Ueberschuss hinzugefügt, die ganze Masse zur Trockne verdampft, und der Rückstand in einem hessischen Tiegel gelinde geglüht. Die wieder erkaltete Masse behandelt man darauf mit heifsem Wasser, welches Chlornatrium, kohlensaures und etwas chromsaures Natron auszieht, und Iridiumsesquioxyd ungelöst lässt. Letzteres enthält nach dem Auswaschen noch viel chemisch gebundenes Natron, und aufserdem etwas Eisen, Platin und Osmium, dagegen kein Rhodium und Palladium. Man reducirt es in der Wärme durch Wasserstoffgas zu Metall, und behandelt dieses nach einander mit Wasser, Salzsäure und Königswasser, wodurch Natron, Eisen und Platin ausgezogen werden, während noch Osmium zurückbleibt, dessen Entfernung gleich angegeben werden soll. Bei dieser Behandlung des Platinerz-Rückstandes wird nicht der ganze Gehalt desselben an Iridium und Osmium gewon-

nen, sondern ein Theil derselben bleibt als nicht angegriffenes Osmium-Iridium etc. im Gemenge mit Titaneisen und den anderen Beimengungen beim Auslaugen der mit Chlor behandelten Masse ungelöst zurück. Gewöhnlich wiegt dieser Rückstand 25 bis 30 Proc. weniger, wie die in Arbeit genommene Portion. Durch nochmaliges Mengen mit dem halben Gewicht Kochsalz und Behandeln mit Chlor verliert es noch 5 bis 7 Procent an Gewicht, bestehend aus Iridium, Osmium und Eisen, und nach dieser Behandlung kann man mit Königswasser noch einige Procent Platin ausziehen.

Das nach diesen Methoden dargestellte Iridium ist meist noch nicht rein, sondern enthält noch eine gewisse Menge Osmium, welches Metall demselben sehr hartnäckig anhängt. Um das Iridium auf einen Gehalt an Osmium zu prüfen, erhitzt man etwas davon auf dem Rande eines Platinbleches in dem äufsersten Saum einer Spiritusflamme. Bei Gegenwart von Osmium wird die Flamme dabei leuchtend, indem ein Theil Osmium zu flüchtiger Osmiumsäure verbrennt, welche in der Flamme wieder reducirt wird, wobei metallisches Osmium und Kohle sich ausscheiden und die Flamme leuchtend machen. Von dem Gehalt an Osmium kann man das Iridium befreien, indem man es in einem Strom Chlorgas erhitzt; es verwandelt sich dabei in Iridiumchlorür und bleibt als solches zurück, während das Osmium als Osmiumchlorür, oder, wenn das Chlor feucht ist, gröfstentheils als Osmiumsäure sich verflüchtigt. Das Iridiumchlorür wird dann entweder bei gelinder Hitze durch Wasserstoffgas oder bei starker Hitze durch Glühen für sich zu Metall reducirt (Berzelius).

Das Iridium bildet ein graues Pulver, ganz ähnlich dem Platin, wie es beim Glühen des Platinsalmiaks zurückbleibt. Es ist aufserordentlich schwer schmelzbar. Bei einer Hitze, bei welcher Platin schon flüssig ist, zeigt es keine Spur einer Schmelzung, sondern zieht sich blofs etwas zusammen und wird silberweifs und glänzender. In der Knallgasflamme auf einer Unterlage von Thon kann es, nach Berzelius, nicht geschmolzen werden. Auf einem Stück Kohle als Unterlage gelang es Bunsen, ein Gramm Iridium in der Knallgasflamme zu schmelzen. Es bildete eine blanke Kugel, die nach dem Erstarren, wahrscheinlich in Folge der Absorption von Luft oder Sauerstoff, Auswüchse und im Innern Höhlungen bekam, härter als Eisen und sehr spröde war, so dass sie unter dem Hammer in kleine Stücke zersprang. Berzelius vermuthet jedoch, dass hierbei, ebenso wie es beim Platin der Fall ist, aus der Asche der Kohle Silicium reducirt, und eine leichter schmelzbare Verbindung desselben mit Iridium gebildet wurde. Children schmolz das Iridium, indem er es der Entladung seiner starken elektrischen Batterie aussetzte, zu einem weifsen, sehr glänzenden, spröden und noch etwas porösen Kügelchen. Obschon das Iridium in gewöhnlichen Hitzgraden sich nicht schmelzen oder schweifsen lässt, so kann es doch, nach Berzelius, in zusammenhängenden Stücken dargestellt werden. Zu diesem Zweck nimmt man das durch Glühen des Kalium-Iridiumchlorids mit kohlensaurem Kali dargestellte Iridiumsesquioxyd, wäscht es mit Wasser und Salzsäure, presst es stark zwischen Fliefspapier, bis es halb trocken ist, lässt es dann ganz abtrocknen, und setzt die so erhaltene zusammenhängende Masse in einem bedeckten Tiegel einer halbstündigen Weifsglühhitze aus, so dass das Sesquioxydul zu Metall reducirt wird. Dieses behält dabei die frühere Form und hat soviel Zusam-

menhang angenommen, dass es sich poliren lässt, worauf es dem Platin ähnlich ist. Unter dem Hammer zerspringt es jedoch in Stücke und im Mörser lässt es sich zu Pulver zerreiben.

Ueber das specif. Gewicht des Iridiums liegen verschiedene Angaben vor. Berzelius fand dasselbe bei dem pulverförmigen Iridium = 15,683, bei dem auf zuletzt angegebene Art als etwas zusammenhängende Masse dargestellten = 15,588. Bunsen fand das specif. Gewicht des von ihm geschmolzenen Metalls = 15,93, Children dagegen = 18,68 [1]). Diese Abweichungen haben offenbar in der ungleich porösen Beschaffenheit des Iridiums ihren Grund, und es ist wahrscheinlich, dass es im vollkommen geschmolzenen dichten Zustande ein beträchtlich gröfseres specif. Gewicht hat, da das in der Natur vorkommende gediegen Iridium, welches ungefähr $1/5$ seines Gewichts Platin enthält, nach G. Rose, ein specif. Gewicht von 22,80 besitzt. Die specif. Wärme des Iridiums ist, nach Regnault, = 0,03683. Seine Krystallform lässt sich aus den in der Natur vorkommenden Verbindungen mit Platin und mit Osmium ableiten. Erstere, das angeführte gediegen Iridium, findet man, nach G. Rose, zuweilen hexaedrisch krystallisirt, woraus folgt, dass das Iridium, wie das Platin, dem regulären System angehört. Das Osmium-Iridium krystallisirt dagegen in Hexagonal-Dodecaëdern, also im rhomboëdrischen System, welchem demnach das Iridium auch angehören muss. Daraus scheint zu folgen, dass das Iridium dimorph ist, und da aufserdem Osmium, Iridium und Platin in ihren Chlorverbindungen isomorph sind, so hält Berzelius es für wahrscheinlich, dass die Isomorphie bei allen drei Metallen von Dimorphie begleitet ist, und dass derselben wohl auch bei jedem zwei allotropische Zustände entsprechen.

Das Iridium hat nur geringes Vereinigungsstreben zu anderen Elementen, und dasselbe ist verschieden, je nachdem es bei seiner Reduction mehr oder weniger stark erhitzt wurde. Das durch Wasserstoffgas bei gelinder Hitze reducirte Iridium oxydirt sich zu Sesquioxyd, wenn es an der Luft geglüht wird, das bei Weifsglühhitze reducirte Metall erleidet dagegen beim Glühen an der Luft keine Veränderung. In Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure ist das Iridium unlöslich. Durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure zu Sesquioxyd oxydirt, welches sich indess nicht mit der Säure verbindet. Im stark geglühten Zustande ist es auch in Königswasser unlöslich, während das schwach geglühte Metall von demselben beim Digeriren allmälig gelöst wird und der Flüssigkeit eine bräunliche Farbe ertheilt. Wenn es dagegen mit Platin verbunden ist, wird es von Königswasser immer in reichlicher Menge aufgelöst. Das unlösliche Iridium kann hauptsächlich durch zwei Mittel in den aufgelösten Zustand versetzt werden, nämlich durch Schmelzen mit Salpeter oder Kalihydrat, wodurch Sesquioxyd entsteht, welches sich dann in Salzsäure auflösen lässt, und durch Behandlung mit Chlorgas, nachdem es mit Kochsalz gemengt worden, wodurch es in lösliches Iridium-Natriumchlorid übergeht (Berzelius).

[1]) Nach Hase lässt sich das Iridium mittelst des Knallgasgebläses vollkommen schmelzen. Nach dem Erstarren hat es die Farbe des Antimons, lässt sich mit dem Hammer etwas breit schlagen und besitzt ein specif. Gewicht = 21,83 (Silliman's Journ. II, Ser. II, p. 365).

Das Iridium lässt sich auch auf nassem Wege reduciren, und nimmt dadurch einen Zustand höchst feiner Zertheilung an, in welchem es ähnliche Eigenschaften besitzt, wie das auf nassem Wege reducirte Platin. Man erhält es in diesem Zustande, indem man schwefelsaures Iridiumoxyd, durch Behandeln von Schwefeliridium mit Salpetersäure dargestellt, mit Alkohohl längere Zeit gelinde erwärmt [1]); oder indem man Iridiumsesquichlorid, oder auch die Chlorid-Doppelsalze, mit denen die Reduction indess langsamer von statten geht, mit ameisensaurem Natron digerirt; oder auch, wenn Iridiumsesquioxyd mit Ameisensäure erwärmt wird, so lange noch Kohlensäure entwickelt wird. In allen diesen Fällen bildet das aus seiner Verbindung ausgeschiedene Iridium ein schwarzes, nicht metallisch aussehendes, dem Lampenrufs ähnliches Pulver (Iridiummohr), welches gleich dem Platinmohr die Eigenschaft hat, Gase in grofser Menge in sich zu verdichten und die Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs, so wie die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure zu veranlassen. Es wird in diesem Zustande auch mit gröfster Leichtigkeit von Königswasser aufgelöst (Berzelius).

Das Iridium findet Anwendung in der Porcellan- und Emailmalerei, zur Hervorbringung einer rein schwarzen Farbe. Nach Frick, welcher diese Anwendung einführte, übertrifft das mit Iridium auf Porcellan erzeugte Schwarz an Reinheit und Glanz jede andere schwarze Porcellanfarbe. Auch graue Farbetöne von grofser Reinheit werden mittelst desselben auf Porcellan hervorgebracht. *Schn.*

Iridium, Bestimmung desselben. Die Mittel, das Iridium aufzufinden und irgend eine Verbindung dieses Metalls als solche zu erkennen, sind natürlich je nach der Natur derselben verschieden, und ergeben sich, nachdem diese zunächst ausgemittelt ist, man also weifs, mit welchem Element das Metall in der zu untersuchenden Substanz hauptsächlich verbunden ist, aus den Eigenschaften der Verbindungen, welche dieses Element mit Iridium bildet, und welche in den betreffenden Artikeln angegeben sind. Ein Verfahren, durch welches das Iridium in allen seinen Verbindungen aufgefunden werden kann, welches aber nicht in jedem Fall das einfachste ist, besteht darin, dass man die Substanz auf die im Art. Iridium angegebene Art mit Salpeter schmilzt, die erkaltete Masse mit Wasser auszieht, und den Rückstand mit concentrirter Salzsäure behandelt. Das Iridium wird dann als Iridiumsesquichlorid mit dunkelbrauner Farbe aufgelöst, und kann an den Eigenschaften desselben und namentlich daran erkannt werden, dass es durch Vermischung mit einem Ueberschuss von Salmiak einen schwarzrothen Niederschlag von Ammonium-Iridiumchlorid giebt, welcher durch Glühen zersetzt wird und metallisches Iridium zurücklässt. Die quantitative Bestimmung des Iridiums geschieht in den meisten Fällen am besten dadurch, dass man, nachdem man es als Chlorverbindung aufgelöst hat, die Flüssigkeit mit einer Auflösung von Salmiak oder Chlorkalium vermischt. Alle Chlorverbindungen des Iridiums bilden damit Doppelsalze, welche, in Was-

[1]) Nach Döbereiner wird die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur dem Sonnenlicht ausgesetzt, der dabei abgeschiedene Iridiummohr mit viel Wasser bis fast zum Sieden erhitzt, und nach dem Abfiltriren und Waschen bei 100° getrocknet. Er ist in diesem Zustande wirksamer als Platinmohr und geräth beim Befeuchten mit Alkohol augenblicklich in's Glühen.

ser mehr oder weniger löslich, in Alkohol unlöslich sind. Die Flüssigkeit wird daher nach dem Zusatz eines dieser Salze mit starkem Weingeist vermischt, so dass sie einen Alkoholgehalt von etwa 60 Procent annimmt. Dadurch werden die entstandenen Doppelsalze als Niederschlag ausgeschieden, den man mit Weingeist auswäscht. Der getrocknete Niederschlag wird in einem Strom Wasserstoffgas erhitzt, wodurch das Iridium unter Entwickelung von Salzsäuregas reducirt wird, und entweder allein oder im Gemenge mit Chlorkalium zurückbleibt, von welchem es dann durch Auswaschen mit Wasser befreit wird, um es hierauf seinem Gewichte nach zu bestimmen. Ueber die Scheidung des Iridiums von anderen Metallen s. d. Art. Platinerz und Ruthenium.

Schn.

Iridiumblausäure s. Iridiumcyanür.

Iridium-Chlorid, Zweifach-Chloriridium, *Chloretum iridicum*, $Ir\,Cl_2$. Man erhält es, indem man eine concentrirte Lösung von Iridiumsesquichlorid mit Königswasser vermischt und digerirt, oder indem man das Kalium-Iridiumchlorid durch Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt. Nach Vauquelin kann es auch dadurch dargestellt werden, dass man Ammonium-Iridiumchlorid in Wasser suspendirt und in die Mischung Chlor leitet, durch welches das Ammonium zersetzt wird. Dabei ist indess wegen des sich bildenden Chlorstickstoffs Vorsicht nöthig. Das Iridiumchlorid bildet eine dunkel röthlichbraune Lösung, die viel durchsichtiger ist, wie die des Sesquichlorids bei gleichem Metallgehalte. Wird die Lösung bei höchstens 40° eingetrocknet, so bleibt es als eine schwarze, an den Kanten mit dunkelrother Farbe durchscheinende, durchaus amorphe Masse zurück. Thomson will es jedoch in braunschwarzen Tetraëdern krystallisirt erhalten haben. An der Luft zerfliefst es und ist in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich, wird aber durch letzteren in der Wärme zum Theil zu Sesquichlorid reducirt. Wird es im trockenen Zustande stärker erhitzt, so entwickelt es Salzsäure und darauf Chlor, und lässt Sesquichlorid zurück, welches bei stärkerem Erhitzen weiter zersetzt wird (Berzelius). Ueber die Doppelsalze des Iridiumchlorids s. d. folgenden Artikel. (Vergl. d. Art. Ruthenium.)

Schn.

Iridiumchlorid-Doppelsalze. Das Iridiumchlorid bildet Doppelsalze mit Chlorammonium, Chlorkalium und Chlornatrium. Ammonium-Iridiumchlorid, Iridiumsalmiak, $NH_4Cl + Ir\,Cl_2$. Dieses Salz entsteht als dunkel kirschrother krystallinischer Niederschlag, wenn eine nicht zu verdünnte Lösung von Iridiumchlorid oder Iridiumsesquichlorid mit Salmiak vermischt wird. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und ertheilt demselben eine dunkel braunrothe Farbe. Nach Vauquelin bedarf es 20 Th. kaltes Wasser zur Lösung, färbt aber noch sein 40000faches Gewicht Wasser merklich gelb. In heifsem Wasser ist es in weit gröfserer Menge löslich, und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen rothschwarzen regulären Octaëdern, die ein dunkelrothes Pulver geben. Kalium-Iridiumchlorid, $KCl + Ir\,Cl_2$, entsteht auf entsprechende Art, wie das Ammonium-Doppelsalz, und bildet ebenfalls einen dunkelrothen Niederschlag. Man erhält es auch, wenn man metallisches Iridium mit seinem gleichen Gewicht Chlorkalium vermischt und die Mischung in einem Strom Chlorgas bis zum Glühen er-

hitzt, so lange das Chlor noch absorbirt wird. Die geglühte Masse wird mit wenigem Wasser ausgezogen, um das nicht verbundene Chlorkalium zu entfernen, und dann mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit filtrirt, wobei das nicht mit Chlor verbundene Iridium zurückbleibt. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz als schwarzrother krystallinischer Niederschlag ab. Durch langsames Verdunsten der Lösung in der Wärme erhält man es in gröfseren, fast schwarzen Krystallen, deren Form ein reguläres Octaëder ist, und die ein dunkelrothes Pulver geben. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, und wenn dasselbe andere Salze, namentlich Chlorkalium, enthält, ist es darin fast ganz unlöslich. Von kochendem Wasser wird es in gröfserer Menge gelöst (nach Vauquelin von seinem 15fachen Gewicht) und bildet mit demselben eine tief rothe oder bei gröfserer Verdünnung gelbe Lösung. In Weingeist ist es unlöslich und wird durch denselben aus seiner wässerigen Lösung als dunkel kirschrothes Pulver gefällt. Mit concentrirtem Ammoniak entwickelt es langsam Stickgas und bildet einen Niederschlag, welcher wahrscheinlich Iridiumchlorür-Ammoniak ist (s. Iridiumchlorür). Beim Erwärmen mit verdünntem Ammoniak wird die Flüssigkeit blau, wahrscheinlich indem das Iridiumchlorid zu Chlorid und Sesquichlorid reducirt wird, welche mit einander eine blaue Verbindung bilden, die aber bei weiterem Verdunsten unter Abscheidung eines Ammoniak und Iridiumchlorür enthaltenden Niederschlages wieder zersetzt wird (vergl. d. Art. Iridiumsesquichlorid-Doppelsalze). Durch schweflige Säure wird das in Wasser suspendirte Kalium-Iridiumchlorid zu dem Sesquichlorid-Doppelsalz reducirt. Durch starkes Rothglühen verwandelt es sich in dasselbe Salz, und durch noch stärkeres in ein Gemenge von Chlorkalium und metallischem Iridium. Dasselbe geschieht, wenn es in Wasserstoffgas gelinde geglüht wird. Natrium-Iridiumchlorid, $Na\,Cl + Ir\,Cl_2$, wird wie das Kaliumsalz, durch Glühen von mit Kochsalz gemengtem Iridium in Chlorgas, dargestellt. Es bildet schwarze Tafeln und Säulen, und ist, wie die beiden vorhergehenden Salze, mit dem entsprechenden Platindoppelsalz isomorph, besitzt auch denselben Wassergehalt wie dieses (6 At.). Beim Erhitzen verliert es das Wasser und verwandelt sich in ein braungraues Pulver. In Wasser ist es leicht löslich. *Schn.*

Iridiumchlorür, Einfach-Chloriridium, *Chloretum iridosum*, $Ir\,Cl$. Man erhält es, indem man fein zertheiltes Iridium, wie es z. B. durch Reduction des Kalium-Iridiumchlorids mit Wasserstoffgas erhalten wird, in einem Strom von Chlorgas bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Das Iridium schwillt dabei zu einem lockeren, dunkel olivengrünen, stark abfärbenden Pulver auf, welches das Iridiumchlorür ist. Bei Rothglühhitze wird dasselbe wieder in Chlorgas und metallisches Iridium zersetzt, indem zugleich etwas Iridiumchlorid und Iridiumsesquichlorid gebildet und sublimirt werden. Das Iridiumchlorür ist in Wasser ganz unauflöslich. Kochende Salzsäure löst es in geringer Menge auf und nimmt dadurch eine grünliche Farbe an. Dasselbe geschieht mit Königswasser, durch welches es nicht in eine höhere Chlorverbindung umgewandelt wird (Berzelius).

Auf nassem Wege kann das Iridiumchlorür dargestellt werden, indem man Iridiumoxydulhydrat mit Salzsäure behandelt, worin sich das auf diesem Wege gebildete Chlorür in grofser Menge auflöst. Die Auflösung hat eine aus Gelb, Braun und Grün gemischte Farbe, welche,

wenn man sie bis zu einem gewissen Grade abdampft, gelb wird. Beim Eintrocknen in gelinder Wärme bleibt eine gelbe durchsichtige, firnissähnliche Masse zurück, die sich in wenig Wasser mit gelber Farbe wieder auflöst, aber beim Vermischen mit vielem Wasser den gröfsten Theil des aufgelösten Chlorürs als grünlich braunen Niederschlag sich ausscheiden lässt, während eine gelblich grüne Flüssigkeit übrig bleibt. Die gelbe Materie scheint eine Verbindung von Iridiumchlorür mit Chlorwasserstoffsäure zu seyn, die durch Verdünnung mit Wasser zersetzt wird (Berzelius). Ueber die Doppelsalze des Iridiumchlorürs s. d. folgenden Artikel.

In den Auflösungen des Iridiumchlorürs oder seiner Doppelsalze entsteht durch Ammoniak oft ein pulveriger, nach dem Trocknen hellgrünlich grauer Niederschlag, der sich in Wasser in geringer Menge auflöst, und beim Abdampfen sich wieder unverändert daraus absetzt. Beim Erhitzen wird er unter Aufblähen zersetzt, indem zuerst Ammoniak und dann Salzsäure und Salmiak entweichen und 65,5 Proc. Iridium zurückbleiben. Dieser Körper scheint Iridiumchlorür-Ammoniak zu seyn (Berzelius). *Schn.*

Iridiumchlorür-Doppelsalze. Das Iridiumchlorür bildet Doppelsalze mit Chlorammonium, Chlorkalium und Chlornatrium. Ammonium-Iridiumchlorür, $NH_4Cl + IrCl$, entsteht, wenn eine wässerige Lösung von Iridiumsesquichlorid mit Salmiak vermischt und die Mischung gelinde erwärmt wird. Das Sesquichlorid zerfällt dabei in Chlorür und in Chlorid, welche beide sich mit Chlorammonium zu einem Doppelsalz verbinden. Das Chlorid-Doppelsalz wird wegen seiner Schwerlöslichkeit gröfstentheils als Niederschlag ausgeschieden, während das Ammonium-Iridiumchlorür mit grüner Farbe gelöst bleibt. Durch Abdampfen der Lösung erhält man es als eine grüne, in wässerigem Weingeist lösliche Krystallmasse. Kalium-Iridiumchlorür, $KCl + IrCl$, wird erhalten, indem man eine Lösung von Iridiumchlorür in Salzsäure mit Chlorkalium vermischt und abdampft, oder indem man eine Auflösung von Iridiumsesquichlorid in Alkohol mit Chlorkalium vermischt und dann den Alkohol davon abdestillirt, wobei das Sesquichlorid durch den Alkohol zu Chlorür reducirt, zugleich aber auch etwas metallisches Iridium ausgeschieden wird. Das Doppelsalz bildet eine dunkel grünbraune Lösung und nach dem Abdampfen eine undeutlich krystallisirte Salzmasse, die im feuchten Zustande eine dunkelgrüne, nach dem Trocknen eine gelblich graugrüne Farbe hat. In Weingeist löst es sich nicht auf, wird jedoch aus der wässerigen Lösung durch denselben nicht vollständig ausgeschieden. Natrium-Iridiumchlorür, $NaCl + IrCl$, kann durch Vermischen der sauren Lösung von Iridiumchlorür mit Kochsalz oder dadurch gebildet werden, dass man eine heifse und concentrirte Lösung von Natrium-Iridiumsesquichlorid mit Salmiak versetzt. Dabei schlägt sich Iridiumchlorid-Chlorammonium nieder und Natrium-Iridiumchlorür bleibt gelöst. Es bildet eine grüne Lösung, und nach dem Abdampfen eine grüne, zerfliefsliche und in Alkohol lösliche Salzmasse Berzelius). *Schn.*

Iridiumcyanür, Einfach-Cyaniridium, *Cyanetum iridosum*, $IrCy$. Dieses Cyanür ist für sich nur unvollkommen bekannt (s. unten), man kennt aber seine Verbindung mit Cyankalium, das

Kalium-Iridiumcyanür. Dieses Doppelsalz wurde von Wöhler und Booth entdeckt und darauf von Rammelsberg analysirt, nach welchem es aus 2 KCy + IrCy zusammengesetzt ist. Zu seiner Darstellung wird ein Gemenge von entwässertem Blutlaugensalz und metallischem Iridium längere Zeit gelinde geglüht, am besten in einem Glaskolben, weil es bei Luftzutritt sich leicht entzündet, die zusammengesinterte Masse dann mit heifsem Wasser ausgezogen und die filtrirte, fast farblose Flüssigkeit verdunstet, wobei im Anfange meist noch etwas unzersetzt gebliebenes Blutlaugensalz und darauf das Iridium-Doppelsalz krystallisirt. Es bildet vierseitige Säulen, meistens Zwillingskrystalle mit einspringenden Winkeln, die farblos und durchsichtig sind und kein Wasser enthalten. Beim Erhitzen verknistern sie, schwärzen sich dann und schmelzen unter Abscheidung von Iridium, welches das Glasgefäfs öfters mit einem Metallspiegel bedeckt. In Wasser ist das Salz leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Durch Salzsäure wird aus der wässerigen Lösung nichts niedergeschlagen. Durch Behandlung mit Königswasser, oder indem man über das Salz Chlor- oder Salzsäuregas leitet, wird es nur unvollständig zersetzt.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt die Lösung dieses Salzes einen gelblich weifsen Niederschlag, welcher Iridiumcyanür, Cyanquecksilber und basisch salpetersaures Quecksilberoxydul enthält. Wird letzteres durch warme verdünnte Salpetersäure daraus ausgezogen, so bleibt ein Doppelsalz von Iridiumcyanür und Quecksilbercyanid zurück. Erhitzt man dasselbe darauf in einer Retorte, so entweichen Cyangas und Quecksilber, und es bleibt ein graues Pulver zurück, welches Iridiumcyanür ist. Wird statt dessen das Doppelsalz in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht Schwefelquecksilber und Blausäure, mit welcher das Iridiumcyanür eine Verbindung bildet. Diese Verbindung, Iridium-Wasserstoffcyanür, Iridiumblausäure, löst sich dabei in dem Wasser auf. Wird diese Lösung darauf zur Trockne verdunstet, und die Blausäure in der dazu erforderlichen Hitze davon abdestillirt, so bleibt ebenfalls Iridiumcyanür zurück (Döbereiner). Diese Angaben bedürfen noch der Bestätigung. *Schn.*

Iridiumcyanür-Doppelzalze s. Iridiumcyanür.

Iridiumjodid, Zweifach-Jodiridium, *Jodetum iridicum*, IrI_2, bildet sich, nach Lassaigne, wenn eine Lösung von Iridiumchlorid mit Jodkalium und Salzsäure vermischt und gekocht wird. Es schlägt sich dabei als ein schwarzes Pulver nieder, welches weder in Wasser noch in Säuren löslich ist, und ungefähr beim Siedepunkt des Quecksilbers sich in Jod und Iridium zersetzt. *Schn.*

Iridium-Legirungen. Das Iridium lässt sich mit anderen Metallen im Allgemeinen nur bei starker Glühhitze vereinigen. Es übt dabei durchgehends den Einfluss aus, dass die Legirung härter wird wie das angewandte Matall, aber die Geschmeidigkeit desselben, so lange das Iridium nicht in zu grofser Menge zugesetzt wird, mehr oder weniger unverändert beibehält. Salpetersäure löst aus diesen Legirungen das mit dem Iridium verbundene Metall, so fern es überhaupt darin löslich ist, auf, mit Zurücklassung von pulverförmigem metallischen Iridium; von Königswasser wird auch ein Theil oder selbst die ganze Menge des Iridiums mit aufgelöst. — Blei giebt, nach Vauquelin, mit $\frac{1}{8}$ seines

Gewichts Iridium eine ductile Legirung, die aber weit härter und weifser als Blei ist. Gold bildet, nach Tennant, mit Iridium eine geschmeidige Verbindung, deren Farbe von der des Goldes nicht sehr abweicht. Eine Legirung von Kupfer mit Iridium, aus 4 Th. des ersteren und 1 Th. des letzteren, ist, nach Vauquelin, geschmeidig, blassroth und viel härter als Kupfer. Ueber die Legirung des Iridiums mit Osmium s. den Art. Osmium-Iridium. Platin, mit einigen Procenten seines Gewichts Iridium legirt, ist, nach Berzelius, viel härter als reines Platin und der Abnutzung weit weniger unterworfen. Gleiche Theile Iridium und Platin geben ein sprödes, aber schweifsbares Gemisch. Ueber die in der Natur vorkommende Verbindung beider Metalle s. Platiniridium. Iridium-Amalgam, oder eine Verbindung des Iridiums mit Quecksilber, erhält man, nach Böttger, wenn man auf Natrium-Amalgam eine Auflösung von Natrium-Iridiumchlorid giefst, wobei mit Heftigkeit Wasserstoffgas entwickelt wird. Das Amalgam bildet eine ziemlich dickflüssige Masse und lässt sich durch Glühen in Quecksilber und Iridium zersetzen, welches indess einen Theil des ersteren hartnäckig zurückhält. Silber lässt sich, nach Vauquelin, mit der Hälfte seines Gewichts Iridium nur unvollkommen vereinigen. Zinn bildet mit $\frac{1}{4}$ Th. Iridium ein matt weifses, leicht krystallisirbares, hartes und geschmeidiges Gemisch. *Schn.*

Iridiummohr s. Iridium.

Iridosmium s. Osmium-Iridium.

Iridiumoxyd, *oxydum iridicum*, IrO_2, ist im freien Zustande noch nicht bekannt. Die Lösungen seiner Salze werden durch ätzende und kohlensaure Alkalien nicht gefällt, vielleicht weil es in denselben löslich ist. In der Lösung von Kalium-Iridiumchlorid entsteht beim Kochen mit kohlensaurem Alkali unter Aufbrausen ein schwarzer Niederschlag, welcher aber nur Sesquioxyd ist (Berzelius). (Vergl. d. Art. Ruthenium.) *Schn.*

Iridiumoxyd, blaues. Wird Iridium mit Kalihydrat und Salpeter, oder mit Kalihydrat bei Zutritt der Luft geglüht, und die Masse nach dem Auslaugen mit Wasser mit einer Säure behandelt, so wird oft ein Theil derselben mit blauer Farbe gelöst. Diese Lösung wird durch reducirend wirkende Stoffe, wie Zink, Zinn, Eisenoxydulsalze, Schwefelwasserstoff etc., entfärbt; durch Chlor wird die blaue Farbe wieder hergestellt, durch gröfseren Zusatz von Chlor wird sie purpurroth, beim Stehen an der Luft wieder blau werdend. Durch längeres Kochen wird sie grün, dann violett, dann purpurn und zuletzt braunroth. Durch Alkalien wird die blaue Flüssigkeit nur dann gefällt, wenn sie zugleich Eisen- oder Titanoxyd enthält, welches dann in Verbindung mit einem blauen Iridiumoxyd niederfällt (Vauquelin).

Die blaue Farbe dieser Lösung scheint davon herzurühren, dass sich eine besondere Verbindung gebildet hat von Iridiumoxydul und Iridiumsesquioxyd, welche mit Säuren blau gefärbte Doppelsalze bildet. Die purpurrothe Lösung scheint eine Verbindung dieser beiden Oxyde in einem anderen Gewichtsverhältniss zu enthalten. Für diese Ansicht spricht der Umstand, dass solche blaue oder rothe Auflösungen durch partielle Reduction des Iridiumchlorids oder Iridiumsesquichlorids ent-

stehen können. Am sichersten erhält man sie aus dem ersteren, indem man eine Auflösung von irgend einem Doppelsalze desselben, z. B. von Kalium-Iridiumchlorid, mit Ammoniak vermischt, und die Mischung bei gelinder Wärme digerirt, bis das Ammoniak gröfstentheils verflüchtigt ist. Dabei schlägt sich ein blaues Oxyd nieder, welches sich in Säuren, namentlich Salzsäure, mit dunkelblauer Farbe auflöst. Dieses Oxyd enthält Ammoniak; beim Erhitzen decrepitirt es heftig, und wird oft mit schwacher Explosion reducirt. Versäumt man, die Flüssigkeit zu rechter Zeit zu filtriren, so verschwindet die blaue Farbe wieder und man erhält ein basisches Doppelsalz von Ammonium mit Iridiumchlorür. Aus dem Kalium-Iridiumsesquichlorid entsteht die blaue oder rothe Lösung oft, wenn man es nach Zusatz eines Ueberschusses an Chlorkalium abdampft, wobei es sich in Kalium-Iridiumchlorid und Chlorür zersetzt, welches letztere dann mit noch unverändertem Sesquichlorid sich zu verbinden scheint. Diese Verbindung bleibt, während sich das Chlorid-Doppelsalz grofsentheils ausscheidet, aufgelöst und färbt die Flüssigkeit blau oder zuweilen auch purpurfarben; enthält die Flüssigkeit zugleich Eisen, so wird ihre Farbe grün. Sie ist jedoch von geringer Beständigkeit, denn die Salze trennen sich bald und es setzt sich Kalium-Iridiumchlorür ab, während die Flüssigkeit wieder gelblich braun wird und Kalium-Iridiumsesquichlorid enthält. Auch aus dem Iridiumchlorür wird oft, wenn man dasselbe auf nassem Wege mit überschüssigem Kali zersetzt, eine geringe Menge einer Iridium-Verbindung mit rother oder blauer Farbe aufgelöst (Berzelius). (Vergl. auch d. Art. Ruthenium.) *Schn.*

Iridiumoxydul, *Oxydum iridosum*, IrO. Man erhält es, wenn das auf trockenem Wege bereitete Iridiumchlorür mit einer etwas concentrirten Kalilauge digerirt wird, wodurch es sich in ein schwarzes schweres Pulver verwandelt, welches wasserfreies Iridiumoxydul ist. Das Kali löst dabei eine gewisse Menge desselben auf und färbt sich dadurch an der Luft purpurroth, und darauf dunkelblau. Das Oxydul nimmt andererseits einen Antheil Kali auf, von welchem es nur durch Behandlung mit einer Säure und Auswaschen mit Wasser befreit werden kann. Es ist selbst in kochend heifsen Säuren nur sehr wenig löslich und wird durch Rothglühen nicht zersetzt. — Iridiumoxydulhydrat wird gebildet, wenn eine Auflösung von Kalium- oder Natrium-Iridiumchlorür mit kohlensaurem Kali oder Natron vermischt wird, von welchem man einen Ueberschuss vermeiden muss, weil das Hydrat sich darin mit grünlich gelber Farbe wieder auflöst. Es bildet einen voluminösen grüngrauen Niederschlag, welcher sich in Säuren mit schmutzig grünlich grauer Farbe auflöst. Beim Erhitzen verliert es das Wasser und wird dadurch in Säuren unlöslich (Berzelius). *Schn.*

Iridiumoxydulhydrat s. Iridiumoxydul.

Iridiumsalmiak s. Iridiumchlorid-Doppelsalze.

Iridiumsalze. Vom Iridium existiren, wie es scheint, vier Reihen von Salzen, indem jedes seiner vier bekannten Oxyde die Fähigkeit besitzt, sich mit Säuren zu verbinden, und aufserdem noch Doppelsalze, die zugleich Oxydul und Sesquioxyd als Basis enthalten, und sich durch die blaue oder purpurrothe Farbe ihrer Lösungen auszeichnen

(s. Iridiumoxyd, blaues). Die Sauerstoffsalze des Iridiums sind indess nur wenig untersucht und zum Theil von geringer Beständigkeit, da die Iridiumoxyde zu den Sauerstoffsäuren wenig Verwandtschaft haben. Besser bekannt sind die Haloidsalze des Iridiums, oder doch seine Chlorverbindungen, deren vier, den vier Oxyden in der Zusammensetzung entsprechende, existiren, und welche in den betreffenden Artikeln beschrieben sind. Die Iridiumoxydulsalze sind theils dunkelgrün, theils grünlich braun, in verdünnter Auflösung farblos. Mit Alkalien geben sie einen grüngrauen Niederschlag. Das Iridiumoxydul hat zu den Säuren nur wenig Verwandtschaft und wird daher im wasserfreien Zustande fast gar nicht, sondern nur als Hydrat leicht von denselben aufgelöst. Das Iridiumsesquioxyd ist im wasserfreien Zustande in Sauerstoffsäuren unlöslich, als Hydrat löst es sich in diesen, wie das wasserfreie Oxyd in Salzsäure, mit tief brauner Farbe, die so dunkel aussieht, dass die concentrirte Lösung einem Gemenge von Wasser und venösem Blut ähnlich ist. Von den Alkalien wird diese Lösung mit dunkelbrauner Farbe gefällt. Die Iridiumoxydsalze, oder wenigstens das durch Behandeln von Schwefeliridium mit Salpetersäure darzustellende schwefelsaure Iridiumoxyd und die dem Oxyd entsprechenden Chlorid-Doppelsalze sind schwarzroth und geben ein rothes Pulver; ihre Auflösungen sind dunkelroth und fast undurchsichtig, werden durch Verdünnen gelb und geben mit Alkalien keinen Niederschlag. Die Salze von Iridiumtrioxyd sind, wie dieses selbst, nicht näher untersucht, sondern man kennt nur das dem Trioxyd entsprechende Iridiumtrichlorid, welches sich durch die rosenrothe Farbe seiner Auflösung auszeichnet. *Schn.*

Iridiumsesquichlorid[1]), Anderthalb-Chloriridium, Iridiumsesquichlorür (Berzelius), *Chloretum sesquiiridicum*, $Ir_2 Cl_3$. Es bildet sich in geringer Menge, wenn Iridium in Chlorgas erhitzt, oder wenn Iridiumchlorür durch Glühen zersetzt wird. Es sublimirt sich dabei als eine bräunlich gelbe, durchaus amorphe Masse, die in Wasser ganz unlöslich ist. Auf nassem Wege erhält man es, indem man Iridium durch Schmelzen mit Salpeter oxydirt, das gebildete Oxyd durch Digeriren mit Salpetersäure und Waschen mit Wasser von seinem Kaligehalte befreit (wobei zugleich eine geringe Menge Iridium gelöst wird), und es dann in Salzsäure auflöst. Dabei entwickelt sich Chlor und in der Auflösung ist nur Sesquichlorid, kein Iridiumchlorid enthalten. Sie hat eine dunkelbraune, ins Gelbe ziehende Farbe, die so intensiv ist, dass schon kleine Mengen des Salzes sie ganz undurchsichtig machen. Beim Abdampfen in gelinder Wärme lässt sie eine schwarze Masse zurück, die keine Spur einer Krystallisation zeigt und an der Luft feucht wird. Beim stärkeren Erhitzen dieser Masse entwickelt sich Salzsäure, und sie ist nachher nur zum Theil in Wasser löslich, indem ein basisches Salz als braunes flockiges Pulver ungelöst bleibt (Berzelius). Ueber die Doppelsalze des Iridium-Sesquichlorids s. den folgenden Artikel. (Vergl. auch d. Art. Ruthenium.) *Schn.*

Iridiumsesquichlorid-Doppelsalze. Doppelsalze des Iridiumsesquichlorids, wahrscheinlich von der allgemeinen Zusammen-

[1]) Die von Berzelius Iridiumsesquichlorid genannte Verbindung ist unter Iridiumtrichlorid abgehandelt (s. d.).

setzung: $2 R€l + Ir_2€l_3$, sind bekannt mit Chlorammonium, Chlorkalium und Chlornatrium. Ammonium-Iridiumsesquichlorid wird erhalten, indem man die Auflösung von Iridiumsesquichlorid mit so viel oder mit etwas weniger Salmiak vermischt, wie zur vollständigen Umwandlung in das Doppelsalz erforderlich ist, und die Lösung freiwillig oder in gelinder Wärme verdunsten lässt. Es bleibt dann als braunschwarze, amorphe Masse zurück, die an der Luft nicht feucht wird, und in Wasser mit dunkelbrauner Farbe löslich ist. In Weingeist ist es unlöslich und kann dadurch aus seiner wässerigen Lösung als braunes Pulver gefällt werden. Nach Fremy wird Ammonium-Iridiumsesquichlorid in braunen Prismen krystallisirt erhalten, wenn man eine Lösung von Kalium- oder Natrium-Iridiumsesquichlorid mit Salmiak vermischt und die Flüssigkeit im Exsiccator verdunsten lässt. Wird es in wässeriger Lösung mit überschüssigem Salmiak vermischt und die Flüssigkeit erwärmt, so zersetzt sich das Sesquichlorid in Iridiumchlorür und Iridiumchlorid, welche beide mit Chlorammonium zu einem Doppelsalze verbunden bleiben. Das dabei von dem Chlorid gebildete Doppelsalz wird als dunkelrother Niederschlag ausgeschieden, das Chlorür-Doppelsalz bleibt dagegen aufgelöst und ertheilt der Flüssigkeit eine schmutzig grüne Farbe. Kalium-Iridiumsesquichlorid wird durch Vermischen des aufgelösten Sesquichlorids mit Chlorkalium in gleicher Art wie das Ammoniumsalz dargestellt. Es wird auch gebildet, wenn Kalium-Iridiumchlorid mit fein zertheiltem Iridium vermischt und die Mischung in einer Glasretorte bis zum Glühen erhitzt wird. Die geglühte Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die Flüssigkeit abgedampft, wobei zuerst unzersetzt gebliebenes Chloridsalz sich ausscheidet, und nach weiterem Verdunsten das Sesquichlorid-Doppelsalz zurückbleibt. Es bildet eine braunschwarze amorphe Masse, ist luftbeständig, in Wasser leicht und mit dunkelbrauner Farbe löslich, in Weingeist unlöslich, und dadurch, jedoch nicht vollständig, aus der wässerigen Lösung als braunes Pulver fällbar. Wird es mit einem Ueberschuss an Chlorkalium vermischt und erwärmt, so zersetzt es sich in gleicher Art, wie die Ammonium-Verbindung, in Chlorür- und in Chlorid-Doppelsalz. Dabei zeigt es sich oft, dass die Flüssigkeit, nachdem sich eine gewisse Menge des Chlorid-Doppelsalzes abgeschieden hat, eine blaue oder ins Purpurrothe ziehende Farbe annimmt. Diese Farbe scheint von einer bestimmten, in der Flüssigkeit gebildeten Verbindung von einem Iridiumchlorür- und einem Iridiumsesquichloridsalz herzurühren. Diese Verbindung hat aber geringe Beständigkeit, denn die Salze trennen sich bald und es setzt sich Kalium-Iridiumchlorür ab, während die Flüssigkeit wieder gelbbraun wird und Sesquichloridsalz enthält. Natrium-Iridiumsesquichlorid, durch Vermischen des Sesquichlorids mit Chlornatrium und Abdampfen darzustellen, bildet ein kohlschwarzes, in der Hitze schmelzendes, an der Luft zerfliesliches Salz, welches in Wasser und Weingeist sich leicht auflöst und damit eine Flüssigkeit bildet, die venösem Blute in der Farbe ähnlich ist. Es wird bei Ueberschuss an Kochsalz nicht in Chlorür- und Chloridsalz zersetzt, wohl aber, wenn es mit Chlorkalium oder Chlorammonium vermischt und erwärmt wird (Berzelius). *Schn.*

Iridiumsesquichlorür nennt Berzelius das Iridiumsesquichlorid (s. d.).

Iridiumsesquioxyd[1]), Iridiumsesquioxydul (Berzelius), *Oxydum sesquiiridicum*, Ir_2O_3. Es ist dasjenige Oxyd des Iridiums, welches sich vorzugsweise leicht bildet. Es entsteht schon, wenn metallisches Iridium im fein zertheilten Zustande an der Luft gelinde geglüht wird, leichter aber und in gröfserer Menge, wenn Iridium mit kohlensaurem Kali, oder mit Kalihydrat oder Salpeter einer starken Glühhitze ausgesetzt wird, wobei es im ersteren Falle den Sauerstoff aus der Luft nimmt. Das Iridiumsesquioxyd verbindet sich dabei mit dem Kali, unter Austreibung der Kohlensäure, und bildet damit eine bräunlich gelbe Masse, die sich in wenigem lauwarmen Wasser mit gleicher Farbe auflöst, durch mehr Wasser aber und durch Erwärmen zersetzt wird, indem das Sesquioxyd sich ausscheidet. Das ausgeschiedene Sesquioxyd enthält eine gewisse Menge Kali in unlöslicher Verbindung, von welchem es durch Behandlung mit irgend einer Säure befreit werden kann. Die alkalische Lösung kann nicht filtrirt werden, weil das Sesquioxyd dabei zum Theil zu Oxydul reducirt wird, welches die Poren des Filters verstopft. Auch durch schmelzendes saures schwefelsaures Kali kann das Iridium in Sesquioxyd verwandelt werden; dasselbe bildet sich dabei auf Kosten der Schwefelsäure und geht mit derselben keine Verbindung ein. Die beste Art, es darzustellen, besteht aber darin, dass man Kalium-Iridiumchlorid mit seinem doppelten Gewicht kohlensaurem Kali mischt und das Gemisch in einem Silber- oder Porcellantiegel bis zum schwachen Rothglühen erhitzt. Das Iridiumchlorid zersetzt sich dabei mit dem Kali unter Austreibung der Kohlensäure in Chlorkalium und Iridiumoxyd, welches aber sogleich $\frac{1}{4}$ seines Sauerstoffs verliert und in Sesquioxyd übergeht. Indem man die geglühte Masse mit Wasser behandelt, bleibt das Sesquioxyd als ein feines, bräunlich schwarzes Pulver ungelöst. Es wird abfiltrirt und am besten mit salmiakhaltigem Wasser gewaschen, weil es sonst leicht mit durch das Filter geht, worauf es nach dem Trocknen durch Erhitzen vom Salmiak befreit wird. Es enthält dann noch chemisch gebundenes Kali, welches ihm durch eine Säure entzogen wird. Nach dem Trocknen bildet das Iridiumsesquioxyd ein schwarzes Pulver, welches Glühhitze verträgt, ohne sich zu zersetzen, aber bei einer Hitze, die den Schmelzpunkt des Silbers übersteigt, gänzlich in Sauerstoffgas und metallisches Iridium zersetzt wird. Durch Wasserstoffgas wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt, wobei es sich lebhaft und oft bis zum Glühen erwärmt. Brennbare Stoffe reduciren es beim Erhitzen mit denselben unter lebhafter Verpuffung. In Säuren, mit Ausnahme der Salzsäure, ist es unlöslich. — Iridiumsesquioxydhydrat bildet sich, wenn das Iridiumsesquichlorid oder eins seiner Doppelsalze durch Kali oder Natron zersetzt wird. Es bildet einen dunkelbraunen voluminösen Niederschlag und enthält chemisch gebundenes Alkali, welches nicht durch Wasser ausgezogen werden kann. Wird zur Fällung Ammoniak genommen, so verbindet es sich auch mit diesem, und der Niederschlag hat dann die Eigenschaft, beim Erhitzen zu explodiren und umhergeworfen zu werden, indem das Sesquioxyd durch den Wasserstoff des Ammoniaks reducirt wird. In Säuren löst sich das Sesquioxydhydrat auf, und bildet damit

[1]) Die von Berzelius Iridiumsesquioxyd genannte Verbindung: IrO_3 ist weiter unten als Iridiumtrioxyd abgehandelt.

Lösungen, die so dunkelbraun sind, dass sie einem Gemenge von Wasser und venösem Blut ähnlich sehen (Berzelius). (Vergl. d. Art. Ruthenium.) *Schn.*

Iridiumsesquioxydhydrat s. Iridiumsesquioxyd.

Iridiumsesquioxydul und -sesquioxydulhydrat nennt Berzelius das Iridiumsesquioxyd und -sesquioxydhydrat (s. d.).

Iridium-Sulfuret, Schwefeliridium. Das Iridium bildet mit dem Schwefel vier, den vier Oxydationsstufen in der Zusammensetzung entsprechende Verbindungen, die indess zum Theil nur unvollkommen bekannt sind. 1) Iridium-Sulfuret, Einfach-Schwefeliridium, IrS. Durch Fällung eines aufgelösten Iridiumoxydulsalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man es als dunkel gelbbraunen Niederschlag, welcher in reinem Wasser in geringer Menge mit gelblicher Farbe löslich ist, und deshalb mit einer Salmiaklösung oder mit angesäuertem Wasser gewaschen werden muss. Auf trockenem Wege bildet es sich unter schwacher Feuerscheinung, wenn Iridium in Schwefeldampf erhitzt wird, wobei dasselbe indess nicht ganz mit Schwefel gesättigt wird, oder, nach Böttger, indem man eine der höheren Verbindungsstufen bei Ausschluss der Luft glüht. (Berzelius hält jedoch das so gebildete Schwefeliridium für das Sesquisulfuret.) Auf letzterem Wege dargestellt, bildet es eine graue oder schwarzblaue Masse. Beim Glühen an der Luft entwickelt es schweflige Säure und lässt ein basisch-schwefelsaures Salz als Rückstand. Das auf nassem Wege gebildete Sulfuret wird, nach Berzelius, schon von kalter Salpetersäure aufgelöst, wobei sich eine grüne Lösung von schwefelsaurem Iridiumoxydul bildet, die beim Erwärmen mit mehr Salpetersäure braun oder gelb wird und dann Sesquioxyd- oder Oxydsalz enthält. Es wird auch vom Schwefelkalium aufgelöst und daraus durch Säuren wieder gefällt. 2) Iridium-Sesquisulfuret, Anderthalb-Schwefeliridium, Ir_2S_3, wird durch Fällung einer Lösung von Iridiumsesquioxyd mit Schwefelwasserstoff dargestellt und bildet einen braunschwarzen Niederschlag, welcher beim Trocknen sich nicht erheblich oxydirt, und beim Glühen unter Entwickelung von Wasser und schwefliger Säure in Sulfuret übergeht. Gegen Salpetersäure und Schwefelkalium verhält sich das Sesquisulfuret wie das Einfach-Schwefeliridium, und wird auch, wie dieses, in geringer Menge von Wasser aufgelöst. 3) Iridium-Bisulfuret, Zweifach-Schwefeliridium, IrS_2, entsteht, nach Vauquelin, als schwarzes Pulver, wenn Iridiumsalmiak mit dem gleichen Gewicht Schwefel geglüht, oder, nach Fellenberg, wenn Iridium mit Schwefel und kohlensaurem Kali geschmolzen und die Masse dann mit Wasser ausgelaugt wird. Nach Böttger bildet es sich auf eine eigenthümliche Weise, wenn man eine Auflösung von Iridiumchlorid in starkem Weingeiste mit Schwefelkohlenstoff vermischt, und diese Mischung in einer verschlossenen Flasche stehen lässt. Nach Verlauf einer Woche hat sie sich in eine gallertartige Masse verwandelt, die dann zerrührt, auf ein Filter gebracht und mit Alkohol gewaschen wird. Nach dem Waschen wird sie wiederholt mit Wasser gekocht, dann abfiltrirt und getrocknet, worauf ein schwarzes, sandig anzufühlendes Pulver übrig bleibt, welches, nach Böttger's Analyse, Zweifach-Schwe-

feliridium ist. Dasselbe bildet sich hierbei aus dem Schwefel des Schwefelkohlenstoffs, während das Chlor auf dessen Kohlenstoff und auf die Bestandtheile des Alkohols einwirkt und damit ätherartig riechende Verbindungen bildet. Eine derartige Verbindung vereinigt sich, wie es scheint, mit dem Schwefeliridium und bildet die gelatinöse Masse, wenigstens wird beim Kochen derselben mit Wasser eine brennbare Gasart daraus ausgetrieben. Auf nassem Wege entsteht das Iridium-Bisulfuret durch Zersetzung des Iridiumchlorids oder eines seiner Doppelsalze mit Schwefelwasserstoff; es bildet, so dargestellt, ein dunkel gelbbraunes Pulver, welches sich beim Glühen so wie gegen Salpetersäure, Wasser und Schwefelkalium wie das Sesquisulfuret verhält. Das nach Böttger dargestellte Bisulfuret verliert nach diesem durch heftiges Glühen seinen ganzen Schwefelgehalt. 4) Iridium-Trisulfuret, Dreifach-Schwefeliridium, IrS_3, kann durch Zersetzung des Iridiumtrichlorids mit Schwefelwasserstoff dargestellt werden. Diese Zersetzung erfolgt indess, nach Berzelius, nur langsam, und erst dann vollständig, wenn man die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche längere Zeit bei 60° stehen lässt. Das Trisulfuret ist ein dunkel gelbbrauner Niederschlag, welcher beim Glühen, so wie gegen Salpetersäure, Wasser und Schwefelkalium dasselbe Verhalten zeigt, wie die vorhergehenden Verbindungen. *Schn.*

Iridiumtrichlorid, Dreifach-Chloriridium, (Iridiumsesquichlorid, *Chloretum hyperiridicum*, Berz.) $Ir€l_3$. Diese Verbindung ist für sich nicht bekannt, sondern nur als Doppelsalz mit Chlorkalium, als Kalium-Iridiumtrichlorid, $3K€l + Ir€l_3$. Letzteres Salz bildet sich oft, ohne dass man es willkürlich hervorbringen könnte, wenn Iridium oder Osmiumiridium mit Salpeter geschmolzen und die Masse nachher mit Königswasser behandelt wird. Um es zu erhalten, wird von der sauren Mischung die im letzteren Falle vorhandene Osmiumsäure abdestillirt, dann die Flüssigkeit filtrirt, zur Trockne abgedampft und der Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen Wasser ausgezogen. Dieses löst im Anfange fast nur Chlorkalium auf, von welchem der gröfste Theil auf diese Art entfernt wird; später färbt es sich rosenroth durch aufgelöstes Kalium-Iridiumtrichlorid, und indem man darauf ferner mit kleinen Mengen Wasser auslaugt, gelingt es, dieses Salz vollständig auszuziehen, ohne eine bemerkenswerthe Menge von Kalium-Iridiumchlorid mit in die Lösung zu bringen. Die rothen Auflösungen werden darauf vereinigt, zur Trockne abgedampft, der Rückstand zerrieben und mit Alkohol behandelt, welcher das noch beigemengte Chlorkalium daraus auszieht. Das vom Alkohol von 0,84 specif. Gew. ungelöst gelassene bräunliche Salzpulver wird dann in Wasser aufgelöst und die Auflösung freiwillig verdunsten gelassen. Das Kalium-Iridiumtrichlorid krystallisirt dabei in rhombischen, mit zwei Flächen zugeschärften Säulen, die bei auffallendem Lichte braun, bei durchfallendem rubinroth erscheinen und den Krystallen von Kalium-Rhodiumchlorid sehr ähnlich sind. Es bildet mit Wasser wieder eine rosenrothe Lösung, aus der bei wiederholtem Abdampfen ein grünes Pulver, wahrscheinlich Iridiumchlorür, sich niederschlägt. Durch Weingeist wird es aus der Wasserlösung als blass rosenrothes Pulver gefällt, wobei ein wenig mit blassrother Farbe gelöst bleibt. Durch Schwefelwasserstoff wird die wässerige Lösung, wenn man sie bei 60° damit digerirt, unvollständig

gefällt. Beim Erhitzen in Wasserstoffgas verwandelt es sich unter Entwickelung von Salzsäure in ein Gemenge von Chlorkalium und metallischem Iridium. Das Kalium-Iridiumtrichlorid wird nicht aus dem Chlorid-Doppelsalz gebildet, weder durch Hineinleiten von Chlor, noch durch Behandlung mit Königswasser oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure (Berzelius). (Vergl. d. Art. Ruthenium.) *Schn.*

Iridiumtrichlorid-Doppelsalze s. Iridiumtrichlorid.

Iridiumtrioxyd, Iridiumsesquioxyd (Berzelius), *oxydum hyperiridicum*, $Ir\,O_3$. Entsteht in der Lösung von Iridiumtrichlorid, wenn man sie mit kohlensaurem Kali oder Natron vermischt und gelinde digerirt, als gallertartiger braungelber oder grüngelber, dem Rhodiumoxydhydrat höchst ähnlicher Niederschlag. Dieser Niederschlag ist das Trioxydhydrat, welches aufserdem durch Wasser nicht auswaschbares Alkali enthält, in solcher Menge, dass bei Behandlung mit Salzsäure wieder Kalium-Iridiumtrichlorid entsteht. Im Ueberschuss des Alkali ist er in geringer Menge mit gelblicher Farbe löslich. Mit Salzsäure bildet er eine gelbliche Lösung, die erst beim Eintrocknen die dem Trichlorid-Doppelsalz zukommende rothe Farbe annimmt. Nach dem Trocknen erhitzt, wird das Trioxydhydrat unter Verknisterung und Entweichen von Wasserdampf und Sauerstoffgas zersetzt und aus dem Gefäfs geschleudert (Berzelius). (Vergl. d. Art. Ruthenium.) *Schn.*

Iridiumtrioxydhydrat s. Iridiumtrioxyd.

Iriscamphor, Irin, Irisölstearopten, setzt sich in Krystallen aus dem Wasser ab, welches man über Veilchenwurzel (*Iris Florentina*) abgezogen hat. Es wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Dumas fand seine Zusammensetzung $= C_4 H_4 O$. *Wp.*

Irit ist, von Hermann, ein am Ural in Begleitung von Platin vorkommendes iridiumhaltiges Mineral genannt, welches in gröfseren Stücken gediegenen Platins häufig die Zwischenräume ausfüllt und sich am reichlichsten in den dunkleren eisenhaltigen Platinsorten findet. Der Irit bleibt beim Auflösen des Uralschen Platins in Königswasser nebst Osmium-Iridium, Titaneisen etc. ungelöst, und lässt sich aus diesen Rückständen vermöge seines geringen specif. Gewichts und seiner schuppigen Beschaffenheit durch Auswaschen mit Wasser leicht abscheiden. Er ist ein graphitähnliches, schwarzes, abfärbendes Mineral, welches bei vollkommener Ausbildung seiner feinschuppigen Structur als stark glänzende Flitterchen erscheint, wird vom Magnet angezogen, besitzt ein specif. Gewicht von 6,056, ist in Säuren und selbst in Königswasser unlöslich. Durch Schmelzen mit Salpeter oder durch Glühen einer Mischung desselben mit Kochsalz im Chlorgase kann er aufgeschlossen werden.

Der Irit besteht, nach Hermann, aus 62,86 Proc. Iridiumsesquioxyd, 10,30 Proc. Osmiumoxydul, 12,50 Proc. Eisenoxydul und 13,70 Proc. Chromoxyd nebst Spuren von Manganoxyd, woraus er die Formel: $Os\,O\,.\,3\,Ir_2\,O_3 + Fe\,O\,.\,3\,Cr_2\,O_3$ berechnet. *H. K.*

Isäthionsäure s. Aetherunterschwefelsäure. Bd. I. S. 137.

Isamid }
Isamsäure } s. Isatinamide, S. 128 u. 129.

Isatan s. Isatyd, S. 141.

Isatén (Berz.), hypothetisches Radikal des Indigweifs, Isatyds etc.

Isaténoxyd (Berz.), syn. mit Isatyd.

Isaténoxydul (Berz.), syn. mit Indigweifs.

Isaténoxysulfuret (Berz.), syn. mit Sulfésatyd.

Isaténsäure (Berz.), syn. mit Isatinsäure.

Isaténschwefelsäure (Berz.), syn. mit Sulfisatanige Säure (s. Isatyd, S. 140).

Isaténsesquioxydul (Berz.), syn. mit Isatan.

Isatilim }
Isatimid } s. Isatinamide, S. 131.

Isatin. Indénoxyd (Berzelius). Oxydationsproduct des Indigos durch Salpetersäure oder Chromsäure. Beinahe gleichzeitig entdeckt von Laurent [1]) und Erdmann [2]).

Formel: $C_{16}H_5NO_4$ (Laurent).

			Zusammensetzung:	
16 Aeq.	Kohlenstoff . . .	1200,0 . . .	65,3	
5 »	Wasserstoff . . .	62,5 . . .	3,4	
1 »	Stickstoff	175,0 . . .	9,5	
5 »	Sauerstoff	400,0 . . .	21,8	
1 Aeq.	Isatin	1837,5 . . .	100,0	

Feingepulverter Indigo wird in einer grofsen Porcellanschale mit Wasser zu einem ziemlich flüssigen Brei angerührt und über einem mäfsigen Feuer allmälig mit gewöhnlicher Salpetersäure versetzt, wobei man das nach jedesmaligem Zusatz entstehende Aufbrausen abwarten muss. Man fährt mit dem Kochen und Zusetzen der Salpetersäure fort, bis die blaue Farbe verschwunden ist, wozu man auf 1 Kilogramm Indigo etwa 600—700 Gramme Salpetersäure bedarf. Die Flüssigkeit ist gelb gefärbt und das abgeschiedene Isatin mit einer bedeutenden Menge eines braunen harzartigen Körpers vermengt. Nach Laurent setzt man nun einige Liter Wasser zu, erhitzt zum Kochen, wobei sich das Isatin löst, und filtrirt rasch ab; die erkaltende Flüssigkeit setzt das Isatin in Gestalt warzenförmiger, roth gefärbter Krystalle ab Die Mutterlauge derselben giefst man nochmals auf den Rückstand, erhitzt zum Kochen und filtrirt abermals, was man noch zwei bis dreimal wieder-

[1]) Ann. de Chem. et de Phys. 3me sér. T. III. p. 372.
[2]) Journ. für pract. Chem. Bd. XXIV, S. 11.

holen kann. Die zuletzt bleibende Mutterlauge giebt beim Concentriren noch ein wenig Isatin. Die gesammelten Krystalle wäscht man auf einem Trichter mit etwas ammoniakhaltigem Wasser, zuletzt mit reinem Wasser ab.

Nach A. W. Hofmann reinigt man das rohe, mit einer grofsen Menge harzartiger Materie gemengte Isatin am besten durch Auflösen in Kalilauge und theilweises Fällen mit Salzsäure. Man setzt nämlich so lange Salzsäure zu, als der Niederschlag noch eine schwarze oder braune Farbe besitzt, und bis eine abfiltrirte Probe eine rein gelbe Farbe hat und auf Zusatz von Salzsäure ein rein hochrother Niederschlag entsteht. Man filtrirt hierauf die ganze Flüssigkeit von dem Harze ab und fällt vollständig durch Salzsäure. Das auf diese Weise erhaltene Isatin ist nach kurzem Waschen mit Wasser chemisch rein.

Zur weiteren Reinigung kann man das Isatin aus kochendem Alkohol umkrystallisiren. Laurent erhielt aus 1 Kilogramm Indigo 180 Gramme reines Isatin.

Die Bildung des Isatins aus Indigblau wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau}} + 2\,O = \underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin.}}$$

Berzelius hält das Isatin für eine höhere Oxydationsstufe des im Indigblau angenommenen Radikals Indén, und nennt es deshalb Indénoxyd, IvO_4.

Das Isatin stellt schöne, durchsichtige und glänzende Prismen von rothbrauner Farbe dar; das gepulverte ist orangeroth. Löst man es in Kalilauge, die mit etwas Alkohol versetzt ist, und schlägt in der Wärme mit Salzsäure nieder, so erhält man beim Erkalten schön orangeroth gefärbte Nadeln. Ihre Form ist die eines geraden Prismas mit hexagonaler Basis, zurückführbar auf ein Prisma mit rhombischer Basis von beiläufig 133° (Laurent). Das Isatin ist geruchlos, unveränderlich an der Luft; beim Erhitzen schmilzt es unter Verbreitung gelber, äufserst reizender Dämpfe; beim Abkühlen erstarrt es zu einer Masse von Nadeln. Erhitzt man es auf einem Platinblech, so verflüchtigt es sich grofsentheils unzersetzt; in verschlossenen Gefäfsen hinterlässt es immer eine beträchtliche Menge von Kohle. Auf glühende Kohlen geworfen, entwickelt es denselben Geruch, den unter gleichen Umständen Indigo erzeugt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leichter und mit rothbrauner Farbe in kochendem. Siedender Alkohol löst es reichlich, Aether weniger leicht. Weder die wässerige noch die alkoholische Lösung röthet Lackmus. Das Isatin vereinigt sich mit Basen zu eigenthümlichen salzartigen Verbindungen, den Isatinsalzen (*Sels isatinés*, Laurent)[1]), von denen die der fixen Alkalien grofse Neigung besitzen, beim Kochen mit überschüssigem Alkali die Elemente von 1 Aeq. Wasser zu assimiliren und sich in isatinsaure Salze zu verwandeln. Giefst man eine concentrirte Kalilösung auf Isatin, so erhält man in der Kälte eine tief violettrothe Flüssigkeit. Diese Farbe gehört einer Verbindung von Isatin und Kali an, welche indessen wenig beständig ist, indem sie leicht unter Aufnahme von Wasser in isatinsaures Kali (s. d.) übergeht. Eine ähnliche Verbindung erhält man mit carminrother Farbe in Wasser gelöst,

[1]) Revue scientifique, T. X. p. 300.

wenn man gepulvertes Isatin mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit übergiefst. Diese Verbindungen lassen sich von den isatinsauren Salzen leicht dadurch unterscheiden, dass ihre Lösung auch bei grofser Verdünnung mit salpetersaurem Silberoxyd einen rothen Niederschlag von Isatin-Silberoxyd bildet. Man erhält letzteres auch durch Fällen von isatinschwefligsaurem Kali (s. d.) mit einer stark ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Diese Silberverbindung besitzt je nach der Art der Fällung eine schmutzigrothe bis carminrothe Farbe, und eine gallertartige oder krystallinische Beschaffenheit. Am reinsten wird sie erhalten, wenn man zu den vermischten Lösungen von Isatin und salpetersaurem Silberoxyd allmälig eine zur vollständigen Fällung unzureichende Menge von alkoholischer Kalilösung oder auch Ammoniak bringt. Frühere Silberbestimmungen führten zu der Formel $AgO . C_{16}H_5NO_4$; die nach dem letzten Verfahren dargestellte Verbindung muss dagegen durch die Formel $AgO . C_{16}H_4NO_3$ ausgedrückt werden, wonach ein Aeq. Wasser des Isatins durch Silberoxyd vertreten wäre.

Durch Vermischen einer frisch bereiteten, überschüssiges Ammoniak enthaltenden weingeistigen Lösung von Isatin mit einer gleichfalls ammoniakalischen Lösung von Metallsalzen, erhält man eigenthümliche Ammoniak-Doppelsalze, welche bei Behandlung mit Salzsäure und Platinchlorid einen Niederschlag von Platinsalmiak geben. — Das Isatinsilberoxyd-Ammoniak: $AgO . C_{16}H_4NO_3 + NH_3$ bildet ein krystallinisches Pulver von der Farbe der Weinhefe. Das Isatinkupferoxyd-Ammoniak: $2CuO . C_{16}H_3NO_2 + NH_3$ (Laurent) erhält man aus essigsaurem Kupferoxyd als hellblauen Niederschlag.

Wie schon erwähnt, verwandelt sich das Isatin beim Kochen mit überschüssigem Kali unter Aufnahme von ein Aeq. Wasser in isatinsaures Kali. — Beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von Kalihydrat entsteht eine flüchtige organische Basis, das Anilin (s. d. Supplement), unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Wasserstoff:

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin}} + 4(KO.HO) = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + 4(KO.CO_2) + 2H$$

Durch Behandlung des Isatins mit Schwefelammonium geht dasselbe in Isatyd (s. d.) über, was, nach Laurent unter Abscheidung von Schwefel und Aufnahme von Wasserstoff geschieht:

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin}} + HS = \underbrace{C_{16}H_6NO_4}_{\text{Isatyd.}} + S$$

Derselbe Körper wird auch durch Zusammenbringen von Isatin mit verdünnter Schwefelsäure und metallischem Zink erhalten. — Behandelt man eine alkoholische Lösung von Isatin mit Schwefelwasserstoff, so nimmt es unter Abscheidung von Schwefel und Verlust von Wasser die Elemente von Schwefelwasserstoff auf, und verwandelt sich in einen andern indifferenten Körper, das Sulfésatyd (s. d. unter Isatyd, S. 139) Die hierbei stattfindende Reaction lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin}} + 3HS = \underbrace{C_{16}H_6NO_2S_2}_{\text{Sulfésatyd.}} + 2HO + S$$

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Isatins gegen Ammoniak. Beim Erwärmen, besonders der alkoholischen Lösungen, vereinigen sich beide zu eigenthümlichen Verbindungen, Amiden, welche aus Isatin

und Ammoniak minus Wasser bestehen. Die vorzüglichsten derselben sind: Isamid, Isamsäure, Imésatin und Imasatin (s. d. unter Isatinamide).

Concentrirte Salpetersäure löst Isatin in reichlicher Menge auf; beim gelinden Erwärmen färbt es sich damit rothbraun und beim Erkalten scheidet sich unverändertes Isatin wieder aus. Kocht man dagegen die Lösung, so tritt unter Entwickelung rother Dämpfe eine lebhafte Reaction ein und beim Abdampfen und Wiederaufnehmen im Wasser bleibt eine braunrothe, harzartige Masse zurück, die sich in Ammoniak löst, und nach Art der organischen Materien verbrennt, welche NO_4 enthalten. Die wässerige Lösung giebt beim erneuerten Abdampfen Krystalle von Oxalsäure. Es entsteht keine Picrinsalpetersäure. — Rauchende Schwefelsäure löst das Isatin mit braunrother Farbe auf und zersetzt es rasch. — Beim Kochen von Isatin mit schwefliger Säure, bei Gegenwart von Kali, vereinigen sich beide zu einer neuen Säure, der isatinschwefligen Säure (s. w. u.), welche mit Basen eigenthümliche Salze bildet.

Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Isatin entstehen neue, dem Isatin sehr ähnliche Verbindungen, Substitutionsproducte desselben, worin ein oder zwei Aeq. Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl Aequivalente Chlor oder Brom vertreten sind. Jod scheint ohne Wirkung auf Isatin zu seyn.

Chlorisatin (*Chlorisatinase*, Laurent), von Erdmann entdeckt. Formel: $C_{16}H_4ClNO_4$ (Laurent).

Diese Verbindung, welche als Isatin betrachtet werden kann, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor vertreten ist, bildet sich, wenn man durch in Wasser vertheiltes Isatin unter gelinder Erwärmung der Flüssigkeit Chlorgas leitet. Die Farbe des Isatins ändert sich dabei, jedoch nur wenig, in mehr Orangeroth um.

Erdmann erhielt diese Substanz unmittelbar aus Indigo durch Zersetzung desselben mit Chlor. Man vertheilt Indigo in Wasser zu einem dünnen Brei und leitet so lange einen Strom von Chlorgas ein, als die Flüssigkeit noch davon absorbirt, wobei man die Temperatur am besten möglichst niedrig hält. Es scheidet sich ein gelber, zarter Brei ab und die überstehende Flüssigkeit ist gelbroth gefärbt. Bringt man das Ganze in eine Retorte, destillirt die flüchtigen Producte ab und behandelt endlich den Rückstand mit vielem Wasser, so scheidet die siedend von einem zurückbleibenden braunen Harze abfiltrirte Lösung beim Erkalten ein rothgelbes krystallinisches Pulver ab, wovon man durch Abdampfen der Lösung noch etwas mehr erhalten kann. Das erhaltene Pulver reinigt man durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser. Es enthält zwei verschiedene Verbindungen — Chlorisatin und Bichlorisatin — welche sich vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol durch wiederholtes Umkrystallisiren von einander trennen lassen. Die beim Erkalten der concentrirten kochenden Lösung zuerst abgeschiedenen Krystalle bestehen nämlich hauptsächlich aus Chlorisatin, das man durch wiederholtes Umkrystallisiren noch reiner erhalten kann, wobei Bichlorisatin vorzugsweise in dem Alkohol gelöst bleibt.

Das Chlorisatin krystallisirt aus Alkohol in orangegelben, durchsichtigen vierseitigen Prismen oder glänzenden Blättchen, die mit Isatin isomorph sind (Laurent). Es ist geruchlos, von bitterem Geschmack, schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen Flüssigkeit und stöfst gelbe Dämpfe aus, die dem verbrennenden Indigblau ähnlich

riechen. Es erträgt eine Temperatur von 160° ohne Veränderung, bei stärkerem Erhitzen sublimirt es zum Theil unzersetzt, wird aber gröfstentheils verkohlt. Kaltes Wasser löst nur sehr wenig ($^1/_{1000}$); kochendes mehr ($^1/_{50}$) Chlorisatin auf. Kalter Alkohol löst etwa $^1/_{200}$ auf. Die Auflösung theilt der Haut einen unangenehmen, fest haftenden Geruch mit. Pflanzenfarben werden von den Lösungen des Chlorisatins nicht verändert.

Berzelius nennt das Chlorisatin basisches unterchlorigsaures Porrindensesquioxydul, $\Pi\varrho O_3 . ClO$, worin $\Pi\varrho = C_{16}H_4N$.

Das Verhalten des Chlorisatins gegen Reagentien gleicht vollkommen dem des Isatins. Sowohl durch Behandlung mit Schwefelammonium, als mit doppelt schwefligsaurem Kali und mit Ammoniak entstehen analoge Producte, wie die aus Isatin erhaltenen. Ebenso sind die durch Behandlung mit Kali daraus erhaltenen Stoffe den bei dem Isatin erwähnten vollkommen ähnlich. Concentrirte Schwefelsäure löst Chlorisatin auf und scheidet es auf Wasserzusatz scheinbar unverändert ab. Durch Behandlung desselben mit Salpetersäure erhält man aufser einem harzartigen Stoffe und Oxalsäure eine geringe Menge eines stickstoffhaltigen, in Körnern krystallisirenden Körpers.

Chlorisatin löst sich in Kali mit blutrother Farbe auf; nach kurzer Zeit, beim Erwärmen rasch, geht die Farbe in Gelb über; die rothe Färbung gehört einer Verbindung von Kali mit Chlorisatin zu, welche sich leicht zersetzt. Eine entsprechende Silberverbindung erhält man durch Eingiefsen einer Lösung von chlorisatinschwefligsaurem Kali in eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Der carminrothe Niederschlag enthält 34—35 Proc. Silber, weshalb ihm Laurent die Formel $AgO . C_{16}H_4ClNO_4$ gab. (Berechnet 36,0 Proc. Silber.) Setzt man salpetersaures Silberoxyd zu einer schwach ammoniakalischen Lösung von Chlorisatin, so erhält man einen gallertartigen, hefefarbigen Niederschlag, der frei von Ammoniak ist und dem Isatin-Silberoxyd vollkommen gleicht. Giefst man dagegen salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak in eine mit Ammoniak versetzte, alkoholische Lösung von Chlorisatin, so entsteht ein hefefarbiger, krystallinischer Niederschlag, dessen Formel, nach Laurent, $AgO . C_{16}H_3ClNO_3 + NH_3$ ist. Alle diese Verbindungen entsprechen den Isatinverbindungen.

Bichlorisatin: $C_{16}H_3Cl_2NO_4$ (Laurent.) Chlorisatin nimmt bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor auch im Sonnenlicht kein weiteres Aequivalent Chlor auf. Erdmann erhielt dagegen, wie erwähnt, bei der Einwirkung von Chlor auf Indigo neben Chlorisatin noch eine andere Substanz, welche 1 Aeq. Chlor mehr und 1 Aeq. Wasserstoff weniger als dieses enthielt, das Bichlorisatin. Es ist angeführt worden, dass das Chlorisatin aus der weingeistigen Lösung vor dem Bichlorisatin krystallisirt; die letzten Anschüsse werden nochmals aus schwachem Weingeist umkrystallisirt, oder man verwandelt das unreine Bichlorisatin in Kalisalz, das weit leichter löslich ist als das chlorisatinsaure Kali.

Das Bichlorisatin erscheint beim Erkalten der wässerigen Lösung als gelbrothes, körniges Pulver; aus Alkohol krystallisirt es in kleinen morgenrothen Nadeln und Blättchen. Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen sublimirt es zum Theil, gröfstentheils verkohlt es. Erhitzt man es an der Luft, so schmilzt es und verbrennt mit rufsender Flamme,

welche die Ränder der Weingeistflamme grün färbt. In Wasser ist es etwas löslicher als Chlorisatin. 100 Thle. Alkohol lösen bei 14° 3,4 Thle. Bichlorisatin.

Das Bichlorisatin ist nach Berzelius unterchlorigsaures Flavindénoxydul $\varphi O_2 . 2 Cl O$, worin $\varphi = C_{16} H_3 N$.

Das Verhalten des Bichlorisatins gegen Reagentien ist dem des Isatins und des Chlorisatins fast vollkommen gleich. Wirft man Bichlorisatin auf mit absolutem Alkohol befeuchtetes Kali, so bildet sich eine rothe Lösung, welche sich nach einigen Augenblicken in einen schwarzvioletten Brei, eine Verbindung von Bichlorisatin mit Kali, verwandelt. Diese giebt mit Silberlösung einen hefefarbigen Niederschlag.

In wässeriger Lösung wirkt Chlor weder auf Chlorisatin, noch auf Bichlorisatin ein; leitet man dagegen durch eine alkoholische, kochend gesättigte Lösung eines dieser Körper einen Strom von Chlorgas, so lange sie noch warm ist, so scheidet sich eine zähe, bräunlich gelbe, mit glänzenden Blättchen durchzogene Masse ab, während zugleich die Zersetzungsproducte des Alkohols durch Chlor, sowie Salmiak gebildet werden. Die krystallinischen Substanzen, welche hierbei entstehen, sind Chloranil und gechlorte Chlorindoptensäure (Chlorophenussäure, Laurent), wahrscheinlich vermengt mit Spuren von Trichloranilin (Chlorindatmit, Erdmann).

Bromisatin: $C_{16} H_4 Br N O_4$. Es wurde zuerst von Erdmann durch Einwirkung von Brom auf Indigo, gemengt mit Bibromisatin dargestellt, wobei es sich indess nur in verhältnissmäfsig geringer Menge bildet. Man kocht die erhaltene Masse mit Wasser, und krystallisirt die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle aus Alkohol um. Was zuerst anschiefst, besteht vorzugsweise oder allein aus Bromisatin. Das später Krystallisirende enthält Bromisatin mit Bibromisatin gemengt. — Am leichtesten gewinnt man es, nach A. W. Hofmann, wenn man im Wasser suspendirtes Isatin so lange mit Brom versetzt und schüttelt, bis sich die Flüssigkeit nach anhaltendem Schütteln nicht mehr entfärbt. Die rothe Farbe des Isatins geht dabei in eine hellere, mehr orangerothe Farbe über, welche dem Bromisatin angehört. Die Brom und Bromwasserstoffsäure enthaltende Flüssigkeit wird von dem Bromisatin abgegossen, letzteres mit verdünntem Spiritus ausgekocht, nach dem Erkalten filtrirt und mit Wasser ausgewaschen. Darauf in siedendem starken Alkohol aufgelöst, erhält man es beim Erkalten in glänzenden Prismen krystallisirt. — Von Kalilauge wird es schon in der Kält ein bromisatinsaures Kali verwandelt. Durch Destillation mit Kalihydrat geht es in Bromanilin über.

Bibromisatin: $C_{16} H_3 Br_2 N O_4$, bleibt in der weingeistigen Lösung des mit Brom behandelten Indigos zurück (s. Bromisatin). Durch Umkrystallisiren gereinigt, stellt es gerade Prismen mit rectangulärer Basis dar, die dem Isatin in jeder Beziehung gleichen, und nur eine glänzendere Orangefarbe besitzen. Nach Hofmann bildet es sich am reichlichsten durch Uebergiefsen von Isatin mit Brom und längerer Digestion mit demselben im directen Sonnenlichte, worauf man es zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt. — Durch Destillation mit Kalihydrat bildet sich ein Bibromanilin (Hofmann). — Wird eine Auflösung von Bibromisatin in absolutem Alkohol gelinde erwärmt, und dann eine warme alkoholische Kalilösung zugegossen, so entsteht sogleich ein

schwarzer krystallinischer Brei von Bibromisatin-Kali (Laurent). Ueber sein Verhalten gegen wässerige Kalilauge s. Bibromisatinsäure unter Isatinsäuren.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Bibromisatin erhält man, je nach den Umständen, verschiedene Producte; zwei derselben wurden von Laurent untersucht, nämlich Imabibromisatin und Bromcarmindin; s. Isatinamide.

Das Isatin, Chlor-, Bichlor-, Brom- und Bibrom-Isatin vereinigen sich mit schwefligsauren Salzen zu eigenthümlichen Verbindungen, welche auf 2 Aeq. schweflige Säure 1 Aeq. Isatin (oder Chlorisatin etc.) und 1 Aeq. Basis enthalten (Laurent[1]). Sie sind isatinschwefligsaure Salze (*Isatosulfite*, L.) genannt. Ob eine isatinschweflige Säure im freien Zustande existirt, ist ungewis, sie hat sich bisher nicht von den Basen abscheiden lassen. Auch übt die schweflige Säure für sich ohne Gegenwart einer Basis keine Einwirkung auf Isatin, Chlorisatin etc.

Isatinschwefligsaures Ammoniak, $NH_4O . C_{16}H_5NO_4, 2SO_2$, wird durch Kochen von Isatin mit doppelt schwefligsaurem Ammoniak beim Abdampfen in blassgelben, rhombischen Tafeln erhalten. Es ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem aber sehr leicht löslich. Von Ammoniak wird es selbst beim Kochen nicht zersetzt; auch Salzsäure scheint in der Kälte langsamer auf dasselbe einzuwirken, als auf das Kalisalz.

Isatinschwefligsaures Kali, $KO . C_{16}H_5NO_4, 2SO_2 + 5aq.$ (Laurent), wird am leichtesten erhalten, wenn man in eine Lösung von Isatin in Kali, oder besser von isatinsaurem Kali, schweflige Säure leitet und die gesättigte Lösung zur Krystallisation verdunstet. Auch durch Kochen von Isatin mit doppelt schwefligsaurem Kali lässt sich dies Salz, wenn gleich nicht so leicht im reinen Zustande darstellen. Es entsteht aber nicht durch gleiche Behandlung des Isatins mit dem neutralen schwefligsauren Kali, obwohl neutrales schwefligsaures Natron das Isatin beim Kochen auflösen soll.

Es krystallisirt in schwach gelbgefärbten Blättchen, die ziemlich leicht in Wasser, sowie in kochendem Alkohol löslich sind. In kaltem Alkohol sind sie schwerlöslich. Das Salz zeigt keine Reaction auf Pflanzenfarben. Beim Erwärmen wird es zuerst roth, hierauf unter Aufblähen zersetzt. Beim Kochen mit Jod scheidet sich Isatin ab und es entsteht Schwefelsäure. Chlor verhält sich eben so, nur bildet sich Chlorisatin oder Bichlorisatin. Durch Salzsäure wird schon in der Kälte nach kurzer Zeit Isatin abgeschieden, augenblicklich aber beim Erwärmen. Durch Schwefelammonium entsteht ein krystallinischer, nicht näher untersuchter Körper. Die Lösungen der Erdalkalien, oder essigsaures Kupferoxyd werden durch isatinschwefligsaures Kali nicht gefällt, setzt man aber Ammoniak zu dem Kalisalz, so wird es mahagonifarbig, beim Kochen wieder gelb, und nun entstehen auf Zusatz von Kalk-, Baryt- oder Strontianlösungen weifse Niederschläge von schwefligsauren Erdalkalien. Ammoniak hat demnach die Verbindung in schwefligsaures Alkali und Isatin zersetzt, welches letztere im Ammoniak gelöst bleibt. Essigsaures Bleioxyd erzeugt einen Niederschlag, der ein Gemenge von

[1]) Revue scientifique, T. X. p. 289.

schwefligsaurem Bleioxyd und Isatin ist; ähnlich verhält sich salpetersaures Silberoxyd; ist dagegen freies Ammoniak vorhanden, so entsteht hierbei ein Niederschlag von Isatin-Silberoxyd.

Das bei 100° getrocknete Salz besitzt die Formel $KO . C_{16}H_5NO_4, 2SO_2$, bei stärkerem Erhitzen verliert dieses Salz an Gewicht, und es tritt Zersetzung ein. Laurent nimmt noch ein Aeq. Krystallwasser an und schreibt daher seine Formel: $KO . C_{16}H_4NO_3, 2SO_2 + aq$.

Chlorisatinschwefligsaures Kali: $KO . C_{16}H_4ClNO_4, 2SO_2$, wird durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von Chlorisatin in Kali erhalten. Es stellt strohgelbe, faserige Blättchen dar, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. Im Verhalten gleicht es vollkommen dem isatinschwefligsauren Kali.

Bichlorisatinschwefligsaures Kali, $KO . C_{16}H_3Cl_2NO_4, 2SO_2$, durch Kochen von Bichlorisatin mit doppelt schwefligsaurem Kali erhalten, krystallisirt in kleinen, schwach gelb gefärbten Nadeln und ist in kochendem Wasser wenig löslich.

Bibromisatinschwefligsaures Kali, $KO . C_{16}H_3Br_2NO_4, 2SO_2$, erhielt Laurent durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von Bibromisatin in Kali, wobei es sich als gelber, in Wasser wenig löslicher Niederschlag abschied. *Stkr.*

Isatinamide. Laurent[1]) hat durch Einwirkung von Ammoniak auf Isatin und dessen Abkömmlinge eine Reihe von interessanten Verbindungen erhalten, welche sämmtlich durch Vereinigung von Isatin (Chlorisatin etc.) und Ammoniak unter Austritt einer gewissen Anzahl von Wasseräquivalenten entstanden sind. Laurent betrachtet diese Körper als Isatin, worin 2 oder 4 Aeq. Sauerstoff durch 1 oder 2 Aeq. Amid oder Imid vertreten sind, was er in der gegebenen Benennung auszudrücken sucht. Die Natur dieser Producte wechselt je nach der Concentration des Ammoniaks, sowie der Menge des gelösten Isatins; in der Regel bilden sich Gemenge von mehreren Verbindungen, welche sich nicht immer leicht trennen lassen. Obgleich sich das Aequivalent der meisten von ihnen nicht bestimmen lässt, so kann man doch mit grofser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass einige derselben aus 1 Aeq. Isatin oder Isatinsäure, andere aus 2 Aeq. und wieder andere aus 3 oder 6 Aeq. Isatin entstanden sind, und hiernach soll die Ordnungsweise in der Beschreibung bestimmt werden.

Amide aus 1 Aeq. Isatin (Chlorisatin).

Imésatin (Porrindénoxydulamid, Berzelius).

Formel: $C_{16}H_6N_2O_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung leitet man in eine kochende alkoholische Lösung von Isatin, welche noch überschüssiges, ungelöstes Isatin enthält, einen Strom getrocknetes Ammoniakgas, wobei das vorher ungelöste Isatin bald aufgenommen wird und entfernt das Feuer, sobald die Flüssigkeit das Gas nicht mehr absorbirt. Man sättigt nun

[1]) Annal. de Chimie et de Phys. 3ième sér. T. III. p. 483; Revue scientifique T. XVIII. p. 164.

mit Ammoniak und lässt die Lösung 6—24 Stunden lang ruhig stehen, wobei sich ein Gemenge von gröfseren Krystallen und einem Pulver absetzt. Besser ist es, die Lösung von den gröfseren Krystallen des Imésatins abzugiefsen, bevor noch das Pulver sich abgeschieden hat. Hat man dagegen ein Gemenge, so behandelt man dasselbe mit kochendem Alkohol, worin das Imésatin sich leichter löst als das Pulver. Auch durch Schlemmen lassen sich beide Substanzen von einander trennen.

Stets sicher und leicht erhält man Imésatin, wenn man einen Strom von Ammoniakgas in Aether leitet, welcher gepulvertes Isatin suspendirt enthält und den man gelinde erwärmt. Beim Abdampfen scheiden sich Krystalle von Imésatin aus.

Das Imésatin ist dunkelgelb, geruchlos, unlöslich im Wasser; man erhält es in geraden, rechtwinkligen Prismen, ohne secundäre Flächen. In kochendem Alkohol ist es ziemlich leicht, in Aether sehr schwer löslich. Beim Erhitzen schmilzt es und wird unter Entwickelung von Ammoniak und einer in Blättchen krystallisirenden Substanz zersetzt. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure wird es in Isatin und Ammoniak zerlegt. Seine Bildung wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin.}} + NH_3 = \underbrace{C_{16}H_6N_2O_2}_{\text{Imésatin.}} + 2HO.$$

Laurent betrachtet es als Isatin, worin 2O durch NH ersetzt sind, Berzelius als die Amidverbindung von Porrindénoxydul, $\Pi\varrho O_2NH_2$, worin $\Pi\varrho = C_{16}H_4N$.

Iméchlorisatin (Iméchlorisatinase), die dem Imésatin entsprechende Verbindung.

Formel: $C_{16}H_5ClNO_2$.

Chlorisatin und Bichlorisatin verhalten sich gegen Ammoniak ähnlich wie Isatin. Sie nehmen, wie die Untersuchungen von Laurent zeigen, die Elemente von Ammoniak unter Austritt einer gewissen Menge von Wasser auf und bilden so gepaarte Ammoniakverbindungen.

Man leitet in eine warme Lösung von Chlorisatin in absolutem Alkohol trockenes Ammoniakgas, wobei nach einigen Stunden sich eine gelbe, krystallinische Substanz absetzt, die man abfiltrirt, mit Alkohol auswäscht und trocknet.

Das so erhaltene Iméchlorisatin ist gelb, in prismatischen, sechsseitigen Blättchen krystallisirt. Siedender Alkohol löst nur wenig davon auf, in Aether ist es fast unlöslich. Siedendes Wasser löst es schwer, unter Entwickelung von Ammoniak auf. Durch die Wärme wird es unter Freiwerden von Ammoniak, einer gelben in Nadeln krystallisirenden Substanz und mit Hinterlassung von Kohle zersetzt. Salzsäure zersetzt es unter Bildung von Salmiak. Kali löst es mit rother Farbe, die beim Sieden in Gelb übergeht, auf; es entweicht hierbei Ammoniak und die Lösung enthält isatinsaures Kali. Die Entstehung und die Zersetzung dieser Substanz lässt sich darstellen durch:

$$\underbrace{C_{16}H_4ClNO_4}_{\text{Chlorisatin}} + NH_3 = \underbrace{C_{16}H_5ClN_2O_2}_{\text{Iméchlorisatin.}} + 2HO.$$

Amide aus 2 Aeq. Isatin (Chlor- und Bromisatin) oder Isatinsäure.

Imasatin (Polindénoxyd, Berzelius).

Formel: $C_{32}H_{11}N_3O_6$ (Laurent).

Man versetzt eine Lösung von Isatin in gewöhnlichem Weingeist, worin noch etwas Isatin suspendirt ist, mit wässerigem Ammoniak, wobei die Flüssigkeit wahrscheinlich unter Bildung von isatinsaurem Ammoniak eine rosenrothe Farbe annimmt, und lässt dieselbe an einem 40—50° warmen Orte einige Tage stehen, worauf sich ein grauer krystallinischer oder ein brauner körniger Absatz vom Imasatin bildet. Man kann diese Verbindung auch erhalten, wenn man die ammoniakalische Lösung kocht, wobei ein harzartiger Niederschlag entsteht, den man in möglichst wenig Kali in der Wärme löst. Neutralisirt man die mit Alkohol versetzte und erwärmte Flüssigkeit mit Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten krystallinische Körner von Imasatin ab. Auch auf Zusatz von Salmiak zur alkalischen Lösung entsteht ein weifser gallertartiger Niederschlag, den man, ohne ihn in der Flüssigkeit zu kochen (wodurch er in Weingeist unlöslich wird), mit Weingeist übergiefst und zur Lösung erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Imasatin in kurzen Prismen aus, die nun in Weingeist fast unlöslich sind. Frisch gefällt ist es in Ammoniak löslich, getrocknet oder krystallisirt wird es davon nicht aufgenommen.

Das Imasatin besitzt eine graulich gelbe Farbe, die bei Gegenwart von fremden Substanzen häufig einen Stich ins Braune oder Grüne besitzt. Es krystallisirt bald in blättchenartigen Körnern, bald in dunkleren aus Strahlen zusammengesetzten Kugeln.

In Wasser und Aether ist es unlöslich. Kochender Alkohol löst nur wenig davon auf. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung; es entweicht Ammoniak und eine in Nadeln krystallisirende Substanz, und es bleibt ein kohliger Rückstand. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich und wird durch Wasser wieder daraus gefällt. Kochende Salzsäure zersetzt es nicht.

In Kali löst es sich auf; diese Lösung sowohl, als die des frischgefällten Imasatins in weingeistigem Ammoniak giebt mit Silberlösung Niederschläge von sehr wechselnder Zusammensetzung.

Die Entstehung des Imasatins kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$2(\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin.}}) + NH_3 = \underbrace{C_{32}H_{11}N_3O_6}_{\text{Imasatin.}} + 2HO.$$

Es enthält 2 Aeq. Wasser weniger als die Isamsäure und liefse sich hiernach vielleicht durch Erwärmen derselben darstellen. Laurent bemerkt indessen, dass es unter dem Einflusse von Säuren und Alkalien nicht wieder in Isatin verwandelt werde, wodurch es sich von den übrigen Verbindungen unterscheiden würde.

Berzelius betrachtet es als die Sauerstoffverbindung des Radikals Polindén: $C_{32}H_{11}N_3 = \Pi\lambda$ und nennt es demnach Polidénoxyd $= \Pi\lambda O_6$.

Imachlorisatin, dem Imasatin entsprechende chlorhaltige Verbindung.

Formel: $C_{32}H_9Cl_2N_3O_6$.

Beim Kochen von Chlorisatin mit Alkohol und Ammoniak löst es sich leicht mit braunrother Farbe auf, und nach 1 oder 2 Tagen scheiden sich rundliche gelbbraune Körner ab. Giefst man nun zu der filtrirten Lösung Wasser, so erhält man einen braunrothen Niederschlag, der bei der Behandlung mit Alkohol Imachlorisatin in der Form eines blassröthlichen Pulvers hinterlässt.

In seinen Eigenschaften kommt es mit dem Imasatin überein.

Die Lösung, woraus das Imachlorisatin sich abgeschieden hat, giebt mit Salzsäure einen Niederschlag, der ein Gemenge von Chlorisatin, Imachlorisatin und Chlorisamsäure zu seyn scheint.

Imabibromisatin, dem Imasatin correspondirende Bromverbindung.

Formel: $C_{32}H_7Br_4N_3O_6$.

Um es darzustellen, bringt man überschüssiges Bibromisatin mit siedendem absoluten Alkohol zusammen und leitet trockenes Ammoniakgas ein; es entsteht eine klare Lösung, aus welcher sich beim Erkalten röthlichgelbe, mikroskopische Blättchen abscheiden, welche Imabibromisatin sind. Alkohol und Aether lösen nur Spuren davon auf. Salzsäure ist ohne Wirkung auf dasselbe. Kali löst es ohne Ammoniakentwickelung; auf Zusatz von Säuren fällt ein gallertartiger, weifslicher Niederschlag. Die Kalilösung giebt mit einer ammoniakalischen Silberlösung einen Niederschlag, der 24 Procent Silber enthält, weshalb Laurent für denselben, die weiter nicht begründete Formel: $2AgO.C_{32}H_5Br_4N_3O_4 + 2NH_3$ aufstellt.

Isamsäure [Imasatinsäure (Laurent), Rubindensäure (Berzelius), Isatinaminsäure].

Formel: $C_{32}H_{13}N_3O_8 = HO.C_{32}H_{12}N_3O_7$.

Auch diese Säure entsteht durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Isatin. Reichlicher erhält man sie indessen aus isatinsaurem Ammoniak durch Einwirkung der Wärme nach folgender Methode:

Eine gewogene Menge von Isatin wird in Kali bis zu dessen Sättigung gelöst, zur Trockne verdampft und das isatinsaure Kali mit Weingeist ausgezogen. Man bringt nun eine concentrirte heifse Lösung von schwefelsaurem Ammoniak (1 Aeq. Ammoniaksalz auf 1 Aeq. Isatin) hinzu und filtrirt von dem schwefelsauren Kali ab. Verdampft man jetzt bis zur Syrupsconsistenz, so verwandelt sich das isatinsaure Ammoniak in isamsaures Ammoniak, das man in kochendem Alkohol löst und noch heifs mit Salzsäure versetzt, wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist. Die Isamsäure scheidet alsdann sich beim Erkalten ab.

Die Isamsäure bildet prächtig rothe, dem Quecksilberjodid gleichende Blättchen, gröfsere Krystalle stellen rhombische oder sechsseitige Tafeln dar, deren Winkel, unter dem Mikroskop gemessen, 110° beträgt. In Wasser ist die Säure unlöslich, in siedendem Alkohol wenig löslich, löslich in Aether. Alkalien und Ammoniak lösen sie leicht auf. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure lösen sie in der Kälte mit schön violetter Farbe auf. Ein Zusatz von Wasser scheidet die Säure, wie es scheint, unverändert ab. Beim Kochen wird sie auch von verdünnten Säuren in Ammoniak und Isatin zersetzt. Die Lösung des Ammoniaksalzes der Säure giebt mit Kalk, Baryt- und Strontiansalzen keinen Niederschlag, mit Alaun- und Bleilösung einen orangegelben mit Quecksilberchlorid einen rothen, mit Silberlösung einen gel-

ben Niederschlag. Ueber die Einwirkung von Brom auf Isamsäure s. unten Indelibrom.

Die Entstehung der Säure wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$2\underbrace{(HO.C_{16}H_6NO_5)}_{\text{Isatinsäure.}} + NH_3 = \underbrace{HO.C_{32}H_{12}N_3O_7}_{\text{Isamsäure.}} + 4HO.$$

Isamsaures Ammoniak krystallisirt in kleinen Nadeln; bei starkem Trocknen wird es unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in Isamid (Amasatin) verwandelt.

Isamsaurer Baryt: $BaO.C_{32}H_{12}N_3O_7$, wird durch Auflösen der Säure in Barytwasser und Abdampfen, in gelben Blättchen erhalten.

Das Kalisalz der Säure wird beim Kochen nicht zersetzt.

Indelibrom. Zersetzungsproduct der Isamsäure durch Brom. Formel: $C_{32}H_8N_3Br_3O_8$.

Beim Uebergiefsen von Isamsäure mit Brom findet unter Aufbrausen eine Entwickelung von Bromwasserstoff statt und es entsteht Indelibrom, welches, nachdem es durch Alkohol oder Aether von dem Bromüberschusse befreit ist, ein gelbes in Wasser unlösliches Pulver darstellt, das auch von Alkohol oder Aether fast nicht aufgenommen wird. Bei sehr hoher Temperatur schmilzt es und krystallisirt beim Erkalten. Erhitzt man es in einer Röhre, so sublimirt ein Theil, während das Meiste zersetzt wird.

Ammoniak und Kali äufsern selbst beim Kochen keine Wirkung auf dasselbe, eben so wenig Salzsäure. Es entsteht aus der Isamsäure durch Austreten von 5 Aeq. Wasserstoff und Eintreten von 3 Aeq. Brom, ist mithin kein reines Substitutionsproduct, was sich auch schon aus der Verschiedenheit der Eigenschaften ergiebt.

Chlorisamsäure: $HO.C_{32}H_{10}Cl_2N_3O_7$, die der Isamsäure entsprechende Chlorverbindung, versuchte Laurent auf analoge Weise wie diese, nämlich durch Erhitzen von chlorisatinsaurem Ammoniak darzustellen, erhielt aber dabei nur Chlorisamid (s. unten). Es gelang ihm indessen, aus dieser Substanz, durch Behandlung derselben mit verdünntem Kali und vorsichtige Neutralisation der Lösung mit verdünnter Salzsäure, die Chlorisamsäure zu gewinnen. Der hierbei entstandene ziegelrothe Niederschlag wird aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, wodurch die Säure in lebhaft rothen, sechsseitigen Blättchen erhalten wird, die von einer Raute von etwa 110° abgeleitet werden können. In Alkohol und in Aether ist sie löslicher, als die Isamsäure. Die Lösungen ihrer Salze sind gelb gefärbt. Concentrirte Säuren lösen sie mit violetter Farbe auf und zersetzen sie beim Kochen in Chlorisatin und ein Ammoniaksalz.

Das Ammoniaksalz fällt Silberlösung gelb.

Folgende Gleichung erklärt ihre Bildung aus Chlorisatinsäure:

$$2\underbrace{(HO.C_{16}H_6ClNO_5)}_{\text{Chlorisatinsäure.}} + NH_3 = \underbrace{HO.C_{32}H_{10}Cl_2N_3O_7}_{\text{Chlorisamsäure.}} + 4HO.$$

Bichlorisamsäure s. u. Bichlorisamid.

Isamid, Amasatin (Laurent), Polindénoxyd-Ammoniak (Berzelius).

Formel: $C_{32}H_{14}N_4O_6$ (Laurent).

Bei starkem Trocknen des isamsauren Ammoniaks verliert dasselbe 2 Aeq. Wasser und verwandelt sich in Isamid. $C_{32}H_{16}N_4O_8 = C_{32}H_{14}N_4O_6 + 2HO$.

Laurent stellte diese Verbindung ferner durch mehrstündige Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Isatin, mit oder ohne Alkohol, dar. Es scheidet sich hierbei Imasatin ab, während Isamid und isamsaures Ammoniak gelöst bleiben, welche auf folgende Weise getrennt werden. Das abgeschiedene Imasatin wird abfiltrirt und aus der Flüssigkeit durch Abdampfen Ammoniak und Alkohol entfernt, wobei sich noch mehr Imasatin, nebst einer gelben, meist isamidhaltigen Substanz ausscheidet. Man setzt Wasser zu und filtrirt ab, worauf die Flüssigkeit wieder eingeengt und mit möglichst wenig Salzsäure versetzt wird, wodurch ein Gemenge von Isamid und Isamsäure sich abscheidet, das man mit kaltem Wasser auswäscht. Durch Behandlung mit einer kleinen Menge verdünnten Ammoniaks wird die Isamsäure entfernt und der Rückstand, welcher neben Isamid zuweilen etwas Isatin enthält, mit Alkohol ausgekocht, worin das Isamid nur wenig löslich ist.

Das Isamid ist ein schönes gelbes Pulver, ohne Geschmack und Geruch. In Wasser und Alkohol ist es fast unlöslich, bei längerem Kochen damit löst es sich unter Zersetzung in der Form von isamsaurem Ammoniak auf, gewöhnlich bildet sich dabei auch eine gewisse Menge von Isatin und Ammoniak. In Aether ist es fast unlöslich. In Schwefelsäure oder Salzsäure löst es sich mit dunkel-violetter Farbe unter Bildung von Isamsäure auf. Salpetersäure löst es unter violetter Färbung, die bald, besonders schnell beim Kochen, in gelb übergeht. Kali zersetzt das Isamid schon in der Kälte unter Entwickelung von Ammoniak, und beim Kochen erhält man isamsaures Kali.

Beim Erwärmen schmilzt das Isamid unter Zersetzung; anfangs entweicht Wasser und Ammoniak, und der Rückstand löst sich in Kali vollständig auf; bei fortgesetztem Erhitzen wird es unter Entwickelung eines theilweise krystallinischen Products und mit Zurücklassung von Kohle zersetzt.

Die Entstehung des Isamids aus Isatin wird durch die Gleichung dargestellt:

$$2\underbrace{(C_{16}H_5NO_4)}_{\text{Isatin}} + 2NH_3 = \underbrace{C_{32}H_{14}N_4O_6}_{\text{Isamid.}} + 2HO$$

Das Isamid lässt sich als Isatin betrachten, worin 1 O durch NH_2 vertreten ist; die Bildung desselben aus isamsaurem Ammoniak zeigt indessen, dass es aus 2 Aeq. Isatin entstanden betrachtet werden muss. Berzelius nimmt in ihm das Radikal Polindén $= \Pi\lambda = C_{32}H_{11}N_3$ an, verbunden mit 6 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Ammoniak, zu Polindénoxydammoniak $= \Pi\lambda O_6 + NH_3$.

Chlorisamid: $C_{32}H_{12}Cl_2N_4O_6$. Entspricht dem Isamid.

Zu seiner Darstellung löst man chlorisatinsaures Kali in Alkohol, setzt schwefelsaures Ammoniak zu und verdampft die von dem schwefelsauren Kali abfiltrirte Lösung bis zur teigigen Consistenz. Bei der Behandlung mit Wasser bleibt das Chlorisamid ungelöst. Es ist ein gelbes, auch in kochendem Wasser nicht lösliches Pulver. In kochendem Alkohol ist es ziemlich löslich. Concentrirte Säuren lösen es mit violetter Farbe auf; verdünnte Säuren zersetzen es in der Kälte in Chlorisamräure, in der

Wärme in Chlorisatin und Ammoniak. Seine Entstehung und Zersetzung zeigen folgende Gleichungen:

$$\underbrace{2\,(C_{16}H_4ClNO_4)}_{\text{Chlorisatin.}} + 2NH_3 = \underbrace{C_{32}H_{12}Cl_2N_4O_6}_{\text{Chlorisamid.}} + 2HO$$

$$\underbrace{2\,(NH_4O.C_{16}H_5ClNO_5)}_{\text{Chlorisatins. Ammoniak.}} = \underbrace{C_{32}H_{12}Cl_2N_4O_6}_{\text{Chlorisamid.}} + 6HO.$$

Bichlorisamid: $C_{32}H_{10}Cl_4N_4O_6$, und Bichlorisamsäure: $HO.C_{32}H_8Cl_4N_3O_7$.

Behandelt man bichlorisatinsaures Kali mit schwefelsaurem Ammoniak auf die beim Chlorisamid angegebene Weise, so erhält man Bichlorisamid als gelbes Pulver. Von kochendem Alkohol wird es unter Zersetzung in bichlorisamsaures Ammoniak aufgenommen. Bichlorisamid und Bichlorisamsäure lösen sich in concentrirten Säuren mit violetter Farbe auf.

Amide aus 3 oder 6 Aeq. Isatin.

Die folgenden Verbindungen erhielt Laurent bei der Einwirkung von Ammoniak auf eine alkoholische Isatinlösung, meistens nur in so geringer Menge, dass es selbst kaum möglich war, auch nur die zur Analyse hinreichende Menge zu gewinnen. Da sie beim Verdampfen der alkoholischen Lösung sich absetzen, für sich aber in Weingeist unlöslich sind, so scheint es, dass sie durch weitere Zersetzung eines löslichen Productes entstehen.

Isatimid: $C_{48}H_{17}N_5O_8$. Man leitet durch mit absolutem oder gewöhnlichem Weingeist befeuchtetes Isatin einen Strom trockenen Ammoniakgases. Hat man absoluten Weingeist angewendet, so krystallisirt zuerst Imésatin und die abgegossene Flüssigkeit setzt das Isatimid als gelbes glänzendes Krystallpulver ab. Im anderen Falle scheidet sich zuerst Isatimid ab, zuweilen vermengt mit einer amorphen, rothbraunen Substanz, oder auch mit Isatin. Man reinigt es durch Behandlung mit Alkohol, den man mit ziemlich viel Ammoniak versetzt hat. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt beim langsamen Verdampfen Isatimid in gelben, schief vierseitigen, mikroskopischen Tafeln. In Wasser ist es unlöslich, in kochendem Aether und Alkohol fast unlöslich; ammoniakhaltiger Alkohol löst es beim Kochen ziemlich leicht. Kali löst es mit gelber Farbe unter Ammoniakentwickelung; die Lösung giebt mit Salzsäure einen voluminösen gelben Niederschlag, der ein Gemenge von Isatin und einer in runden Körnern krystallisirenden Substanz ist. Auch durch Kochen mit Alkohol und Salzsäure wird es in Isatin, Ammoniak und andere Producte zersetzt, doch lässt sich durch Platinlösung nur der vierte Theil des zur Bildung des Isatimids angewandten Ammoniaks erhalten.

Die Entstehung des Isatimids wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$3\underbrace{(C_{16}H_5NO_4)}_{\text{Isatin.}} + 2NH_3 = \underbrace{C_{48}H_{17}N_5O_8}_{\text{Isatimid.}} + 4HO.$$

Isatilim: $C_{48}H_{16}N_4O_{10}$. Bei weiterem Abdampfen der Flüssigkeit, aus welcher sich das Isatimid abgesetzt hat, scheidet sich noch mehr von diesem Stoffe, vermengt mit rothbraunen Körnern und mit Imésa-

tin, ab. Giefst man die Flüssigkeit hiervon ab und verdampft sie sehr langsam auf dem Sandbade, so füllt sich dieselbe mit sehr leichten gelben Flocken von Isatilim, die man in kochendem Alkohol auflöst, woraus beim Erkalten diese Substanz in gelben unkrystallinischen Flocken sich ausscheidet. In concentrirter Salzsäure löst es sich nicht (Unterschied von Isamid), sondern erst auf Zusatz von Alkohol. Beim Verdampfen krystallisirt kein Isatin. Kalilauge löst es leicht auf; Säuren fällen aus der Lösung gelbe Flocken, ohne Isatin. Die alkoholische Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen röthlich-gelben Niederschlag. Die Entstehung des Isatilims wird dargestellt durch:

$$3\underbrace{(C_{16}H_5NO_4)}_{\text{Isatin}} + NH_3 = \underbrace{C_{48}H_{16}N_4O_{10}}_{\text{Isatilim.}} + 2HO.$$

Amisatin: $C_{96}H_{39}N_{11}O_{18}$. Versetzt man die Flüssigkeiten, aus welchen sich die vorhergehenden Verbindungen abgesetzt haben, mit heifsem Wasser, so entsteht ein weifser harzartiger Niederschlag. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen einen orangerothen krystallinischen Absatz. Zur Reinigung wurde derselbe in Alkohol, der etwas Kali enthielt, gelöst und die warme Lösung vorsichtig durch wenig Salzsäure neutralisirt. Beim Erkalten schieden sich kurze, feine, orangerothe Nadeln von Amisatin ab, die in Alkohol unlöslich sind. In einem andern Falle trat dagegen bei der Behandlung mit Kali Zersetzung ein. Die einzige Analyse, welche Laurent ausgeführt hat, stimmt nicht befriedigend mit obiger Formel überein, welche überhaupt wenig wahrscheinlich ist. Nach ihr wäre die Entstehung des Amisatins:

$$6\underbrace{(C_{16}H_5NO_4)}_{\text{Isatin}} + 5NH_3 = \underbrace{C_{96}H_{39}N_{11}O_{10}}_{\text{Amisatin.}} + 6HO.$$

Amid aus 4 Aeq. Bibromisatin.

Bromcarmindin (*Carmindin bibromé*): $C_{64}H_{15}Br_8N_7O_{10}$. Diese schöne Verbindung lässt sich, nach Laurent, auf folgende Weise darstellen. Man bringt in einen Kolben Bibromisatin, Alkohol, nebst etwas Ammoniak, und erwärmt gelinde auf dem Sandbade, wobei das Bibromisatin sich löst. Nach einigen Minuten wird die Lösung roth, und wenn die Färbung recht intensiv geworden ist, filtrirt man dieselbe und verdünnt mit Wasser, wodurch ein rosenrother Niederschlag entsteht, den man in Aether löst. Vermischt man diese Lösung mit Alkohol und Wasser und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur, so scheidet sich das Bibromcarmindin als tief und schön rosenrothes Pulver ab. In Aether ist es leicht löslich, weniger in Alkohol, kochender Alkohol scheint es allmälig zu zersetzen. In Kali und Ammoniak ist es unlöslich. Bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung in der Wärme entsteht eine gelbe Lösung, aus welcher Säuren einen gelben, in Aether löslichen Niederschlag fällen. Durch Salzsäure wird es in eine gelbe Substanz zersetzt. Nach obiger Formel, welche indessen keineswegs genau mit den Resultaten des einzigen Versuchs stimmt (gefunden 32,1 C, 1,65 H und 8,2 N in 100 Th.; berechnet 31,9 C, 1,24 H und 8,1 N), würde es aus Bibromisatin und Ammoniak auf folgende Weise entstehen:

$$4\underbrace{(C_{16}H_3Br_2NO_4)}_{\text{Bibromisatin.}} + 3NH_3 = \underbrace{C_{64}H_{15}Br_8N_7O_{10}}_{\text{Bromcarmindin.}} + 6HO.$$

Dieselbe Substanz soll auch starkes Trocknen des bibromisatinsauren Ammoniaks erhalten werden. *Stkr.*

Isatinaminsäure, syn. mit **Isamsäure**, s. **Isatinamide**.

Isatinsäuren. Unter diesem Namen sollen die durch die Behandlung des Isatins und dessen Abkömmlinge: des Chlor-, Bichlor- und Bibrom-Isatins, mit wässeriger kochender Kalilauge entstehenden Säuren abgehandelt werden. Diese Säuren unterscheiden sich von den Verbindungen, woraus sie entstanden sind, durch die Elemente von 1 Aeq. Wasser, welches sie im wasserfreien Zustande mehr enthalten.

Isatinsäure.

Syn.: Isaténsäure (Berzelius). Formel: $HO . C_{16}H_6NO_5$. Wenn man die rothe Lösung des Isatins in concentrirtem Kali mit Wasser verdünnt und kocht, so geht die Farbe in Gelb über und man erhält beim Abdampfen hellgelbe Krystalle, welche **isatinsaures Kali** darstellen. Die Lösung dieser Krystalle in Wasser und Alkohol giebt auf Zusatz von Säuren im ersten Augenblick keinen Niederschlag, nach einiger Zeit scheiden sich aber Krystalle von Isatin aus. Die durch Einwirkung von Alkalien oder Baryt entstandene Isatinsäure verwandelt sich demnach, sobald man sie von den Basen abscheidet, unter Wasseraustritt wieder in Isatin zurück. Erdmann hat die Isatinsäure isolirt; als er die durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung im Vacuum eindampfte, blieb ein weifses, flockiges, kaum krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser vollständig löste. Die wässerige Lösung wurde beim Erwärmen augenblicklich rothgelb und schied Krystalle von Isatin ab.

Berzelius nimmt in der Isatinsäure das Radikal Isatén an ($I\sigma = C_{16}H_6N$) und stellt sie dar durch $I\sigma O_5$.

Isatinsaurer Baryt, $BaO . C_{16}H_6NO_5$ (bei 150° getrocknet), wird durch längeres Kochen von Isatin mit Barytmilch erhalten. Beim Abdampfen scheidet sich das Salz in Blättchen aus, die in Wasser nur sehr wenig löslich sind. Alkohol löst kaum etwas davon.

Isatinsaures Silberoxyd, $AgO . C_{16}H_6NO_5$ (bei 140° getrocknet). Zur Darstellung dieses Salzes vermengt man kochende und ziemlich concentrirte Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und isatinsauren Kali. Beim Abkühlen erhält man schöne, gelbe, in Wasser lösliche Prismen.

Mit **Bleilösung** giebt isatinsaures Kali einen weifsen, unveränderlichen (Erdmann) oder einen gelben, allmälig roth werdenden Niederschlag (Laurent).

Chlorisatinsäure.

Formel: $HO . C_{16}H_5ClNO_5$. Die durch Auflösen von Chlorisatin in Kalilauge erhaltene blutrothe Flüssigkeit nimmt beim Erwärmen augenblicklich eine gelbe Farbe an, und aus der concentrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten ein hellgelbes Salz, von metallischem Perlmutterglanz, welches **chlorisatinsaures Kali** ist. Die Chlorisatinsäure lässt sich aus diesem Salze so wenig, wie aus den andern Salzen dieser Säure, die man durch doppelte Zersetzung erhält, isoliren. Setzt man nämlich zu einer Lösung von chlorisatinsaurem Kali eine stärkere Säure, z. B. Salzsäure, so entsteht augenblicklich ein gelber Niederschlag,

der sich aber sofort unter gelber Färbung der Flüssigkeit auflöst, worauf nach einiger Zeit Chlorisatin auskrystallisirt. Erdmann hält diese Zersetzung des chlorisatinsauren Kalis durch Essigsäure (wobei man aber erwärmen muss) für das sicherste Mittel, um reines Chlorisatin darzustellen.

Berzelius nimmt in der Chlorisatinsäure das Radikal Indén $\doteq$ $Iv = C_{16}H_5N$ an, und nennt sie Indénoxydul-Chlorige Säure: $IvO_2 . ClO_3$.

Die chlorisatinsauren Salze lassen sich, da sie meistens schwerlöslich sind, durch doppelte Zersetzung aus dem Kalisalz gewinnen. Ihre allgemeine Formel ist: $MO . C_{16}H_5ClNO_5$.

Chlorisatinsaurer Baryt, $BaO . C_{16}H_5ClNO_5$. Wird eine Lösung von chlorisatinsaurem Kali in der Wärme mit Chlorbarium versetzt, so krystallisirt beim Erkalten chlorisatinsaurer Baryt, bald in zarten, zu Büscheln vereinigten Nadeln von blassgelber Farbe, bald in tief goldgelben glänzenden Blättern. Ersteres Salz enthält 1 Aeq., letzteres 3 Aeq. Krystallwasser, die erst bei 150—160° vollständig entweichen.

Chlorisatinsaures Bleioxyd, $PbO . C_{16}H_5ClNO_5 + 2$ aq., wird durch doppelte Zersetzung als glänzend gelber, gallertartiger Niederschlag erhalten, der im Verlauf einiger Minuten flockig wird und eine prachtvolle Scharlachfarbe annimmt. Beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man scharlachrothe Krystalle, welche 2 Aeq. Krystallwasser enthalten, die bei 150—160° entweichen.

Chlorisatinsaures Kali, $KO . C_{16}H_5ClNO_5$. Zur Darstellung im reinen Zustande wird das oben erwähnte rohe Salz zwischen Papier gepresst, und nachdem das freie Kali sich durch Liegen an der Luft mit Kohlensäure gesättigt hat, in siedendem Alkohol gelöst, woraus beim Erkalten das reine Salz, in blassgelben Schuppen oder flachen vierseitigen Nadeln krystallisirt. In Wasser ist es leicht, mit hellgelber Farbe löslich; in Weingeist um so schwerer, je weniger Wasser derselbe enthält. Es besitzt einen intensiv bitteren Geschmack.

Chlorisatinsaures Silberoxyd, $AgO . C_{16}H_5ClNO_5$. Durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes erhält man es als blassgelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst, und beim Erkalten in büschelförmig vereinigten Nadeln und baumartigen Verästelungen von gelber Farbe krystallisirt.

Das chlorisatinsaure Kupferoxyd wird als gelbbrauner, voluminöser Niederschlag von dem Ansehen des Eisenoxydhydrats erhalten. Nach kurzer Zeit nimmt er eine blutrothe Farbe an und verwandelt sich in ein schweres körniges Pulver. Die übrigen Reactionen des chlorisatinsauren Kalis sind folgende: Schwefelsaure Magnesia, Eisenoxydul oder Alaun geben keine Veränderung; schwefelsaures Eisenoxyd-Kali einen rothbraunen Niederschlag, Chlorcadmium, schwefelsaures Zinkoxyd, salpetersaures Quecksilberoxyd und Oxydul gelbe Fällungen, schwefelsaures Nickeloxydul nach einiger Zeit einen schwach gelben krystallinischen Niederschlag, salpetersaures Wismuthoxyd einen flockigen, tief orangegelben Niederschlag, Chlorcalcium verhält sich wie Chlorbaryum.

Bichlorisatinsäure.

Formel: $HO . C_{16}H_4Cl_2NO_5$. Die durch Behandlung von Bichlorisatin mit Kalilauge entstandene rothe Lösung wird beim Erwärmen

blassgelb und erstarrt, wenn sie wieder erkaltet, zu einer Masse glänzender Krystallschuppen von bichlorisatinsaurem Kali.

Die Bichlorisatinsäure besitzt etwas mehr Beständigkeit, als die analoge Chlorisatinsäure, indem sie auch isolirt dargestellt werden kann. Die concentrirte wässerige Lösung des Kalisalzes giebt nämlich beim Versetzen mit einer der stärkeren Säuren, einen gelben, pulverförmigen Niederschlag von Bichlorisatinsäure. Essigsäure bewirkt keine Fällung. Die so erhaltene Bichlorisatinsäure ist in Wasser ziemlich leicht mit gelber Farbe löslich; schon beim Erwärmen auf 60° geht in der Lösung eine Zersetzung vor sich, worauf sich beim Erkalten oder auch sogleich Bichlorisatin ausscheidet. Nach dem Pressen zwischen Fliefspapier erhält man die Säure als ein dunkel, aber rein gelbes Pulver, das schon beim Trocknen im leeren Raum in Bichlorisatin und Wasser zerfällt. In Kalilauge löst sie sich sogleich zu einer gelblichen Flüssigkeit auf, ohne zuvor eine rothe Farbe anzunehmen.

Berzelius nennt die Bichlorisatinsäure Porrindén-Chlorsäure: $\Pi\varrho\,\mathrm{Cl} + \mathrm{Cl}\,O_5$ ($\Pi\varrho = C_{16}H_4N$).

Bichlorisatinsaurer Baryt, $BaO \,.\, C_{16}H_4Cl_2NO_5 + 2\,aq.$, wird beim Abkühlen der heifs vermischten Lösungen des Kalisalzes mit Chlorbaryum in goldgelben, glänzenden Nadeln oder schmalen Blättchen erhalten. Es verliert erst bei 160° 2 Aeq. Krystallwasser.

Bichlorisatinsaures Kali, $KO \,.\, C_{16}H_4Cl_2NO_5 + 2\,aq.$ Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus starkem Alkohol stellt es metallisch glänzende, blassgelbe Blättchen und Nadeln dar. Es ist in kaltem Wasser leicht löslich, noch leichter in kochendem, so dass die warm gesättigte Lösung beim Erkalten zu einer Masse erstarrt. In Alkohol ist es schwer löslich. Das krystallisirte Salz verliert bei 130° 2 Aeq. Krystallwasser. Das aus absolutem Alkohol krystallisirte Salz enthält, wie es scheint, nur 1 Aeq. Krystallwasser. Beim Erhitzen zersetzt es sich mit einer Art Verpuffung.

Bichlorisatinsaures Kupferoxyd. Durch Fällen des Kalisalzes mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd erhält man im ersten Augenblick einen voluminösen Niederschlag, von der Farbe des Eisenoxydhydrats. In wenigen Augenblicken wird dieser flockig und blass grünlichgelb, zuletzt fällt es als schweres körniges, schön carminrothes Pulver nieder. Das trockne Pulver nimmt beim Drücken mit einem harten Körper Goldglanz an.

Bichlorisatinsaures Silberoxyd wird durch doppelte Zersetzung als blassgelber Niederschlag erhalten, der sich in vielem siedenden Wasser löst und beim Erkalten in kleinen, büschelförmig vereinigten, durchsichtigen Nadeln von gelblicher Farbe wieder erscheint. Beim Erhitzen an der Luft schmilzt es zu einer braunen Masse, aus welcher Bichlorisatin sublimirt.

Die Reactionen der Bichlorisatinsäure sind denen der Chlorisatinsäure sehr ähnlich; das durch doppelte Zersetzung erhaltene bichlorisatinsaure Bleioxyd behält indessen seine Farbe unverändert bei und kann hierdurch von dem chlorisatinsaurem unterschieden werden.

Bibromisatinsäure.

Formel: $HO \,.\, C_{16}H_4Br_2NO_5$. Bibromisatin löst sich in Kali mit rother Farbe. Die Lösung entfärbt sich nach einiger Zeit,

augenblicklich beim Erwärmen unter Bildung von bibromisatinsaurem Kali. Dieses Salz, $KO . C_{16} H_4 Br_2 N O_5 + 2aq.$ krystallisirt, nach Erdmann, leicht in strohgelben glänzenden Nadeln, die im Wasser und Alkohol schwerer löslich sind, als das entsprechende bichlorisatinsaure Kali. Durch Fällung seiner concentrirten Lösung mit Salzsäure schlägt sich die Bibromisatinsäure als gelbes in Wasser lösliches Pulver nieder; aber schon beim Trocknen in gewöhnlicher Temperatur zerlegt sie sich von selbst in Bibromisatin und Wasser. Die Reactionen der Bibromisatinsäure sind denen der Bichlorisatinsäure fast vollkommen gleich.

Die Bromisatinsäure bildet sich wie jene durch Kochen von Bromisatin mit Kalilauge; ihre Verbindungen sind jedoch nicht näher untersucht. *Stkr.*

Isatinschweflige Säure s. Isatin. S. 124.

Isatoschweflige Säure, syn. mit Isatinschweflige Säure.

Isatyd[1]). In diesem Artikel sollen die durch Einwirkung von Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff auf Isatin und dessen Abkömmlinge entstehenden Producte abgehandelt werden.

Isatyd (*Isathyde*, Laurent, Isaténoxyd $I\sigma O_4$, Berzelius). Zersetzungsproduct des Isatins mit Schwefelammonium.

Formel: $C_{16} H_6 N O_4$ (Laurent[2]).

		Zusammensetzung (Laurent).
16 Aeq. Kohlenstoff . . .	1200 . . .	64,80
6 » Wasserstoff . . .	75 . . .	4,05
1 » Stickstoff . . .	175 . . .	9,55
4 » Sauerstoff . . .	400 . . .	21,60
1 Aeq. Isatyd	1850	. . 100,00.

Man stellt dasselbe, nach Laurent, dar, indem man zu einer Lösung von Isatin in warmem Alkohol etwas Schwefelammonium bringt, worauf bei ruhigem Stehen in einer verschlossenen Flasche, sich weifse mikroskopische Schüppchen ausscheiden, deren Menge sich einige Tage hindurch vermehrt. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgewaschen und zur Entfernung beigemengten Schwefels mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Laurent[3]) zieht jetzt folgende Methode zur Darstellung des Isatyds vor. Gepulvertes Isatin wird mit vielem Wasser, das durch wenig Schwefelsäure angesäuert ist, und einem reinen Zinkblech zusammengebracht und erwärmt. In dem Maafse als Isatin sich löst, nimmt es Wasserstoff auf und das Isatyd schlägt sich als krystallinisches Pulver nieder. Durch Kochen mit Alkohol entzieht man demselben beigemengtes Isatin.

Das Isatyd ist weifs, mit einem Stich ins Graue, in Wasser unlöslich, wird von kochendem Alkohol oder Aether nur in sehr geringer Menge aufgenommen, und beim Erkalten in mikroskopischen Blättchen

[1]) Die von Erdmann mit dem Namen Isatyd belegte Verbindung (Journal für pract. Chem. Bd. XXIV. und XXVI. S. 437) ist isomer mit Isatan.

[2]) Annal. de Chim. et de Phys. 3me. sér. T. III. p. 382.

[3]) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt, nouv. sér. Juin 1849. p. 203.

— schiefe Prismen mit rechtwinkliger Basis — abgeschieden. Erhitzt man es einige Grade über seinen Erweichungspunkt, so wird es braunviolett und es bleibt ein in Alkohol löslicher Körper, der in rothbraunen Krystallen erhalten wird und sich in Kali löst, durch Säuren aber wieder flockig gefällt wird. Siedende Salpetersäure zersetzt Isatyd; es entsteht anfangs ein violettes Pulver, das bei längerer Einwirkung sich löst.

Die Entstehung des Isatyds wird, nach Laurent, durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin}} + HS = \underbrace{C_{16}H_6NO_4}_{\text{Isatyd}} + S$$

Isatyd steht demnach zu Isatin in einem ähnlichen Verhältniss, wie Alloxantin zu Alloxan oder Indigweifs zu Indigblau.

Die Angaben Erdmann's über das Isatyd weichen von den vorhergehenden einigermafsen ab, und dieser Chemiker hält es daher nicht für unmöglich, dass zwei verschiedene Verbindungen mit dem gemeinschaftlichen Namen Isatyd bezeichnet wurden. Erdmann erhielt das Isatyd beim Erkalten einer Auflösung von Isatin in Schwefelammonium, als weifses, mitunter ins Gelbliche oder Röthliche spielendes, wenig krystallinisches Pulver, das bei 110° blassröthlich wurde. Das von Erdmann später nach Laurent's Methode dargestellte Isatyd, wobei indessen durch einen Ueberschuss von Schwefelammonium die Abscheidung von Schwefel verhindert wurde, gab bei der Analyse keine übereinstimmenden Resultate; der gefundene Kohlenstoffgehalt (67,0—68,2 Procent) nähert sich jedoch weit mehr der früher angegebenen Formel Erdmann's als der anderen. Nach Erdmann lässt sich die Entstehung seines Isatyds darstellen durch:

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin}} + 2HS = \underbrace{C_{16}H_6NO_3}_{\text{Isatyd, E.}} + 2S + HO$$

Berzelius betrachtet das Isatyd als eine höhere Oxydationsstufe des im Indigweifs angenommenen Radikals, und nennt es demnach Isaténoxyd, $I\sigma O_4$; nach der Formel von Erdmann aber wäre es Isaténsesquioxydul, $I\sigma O_3$.

Durch Behandlung mit Kali wird, nach Laurent, Isatyd in der Weise zerlegt, dass sich stets isatinsaures Kali (Isatin) bildet, neben welchem noch indinsaures Kali (Indin) oder hydrindinsaures Kali (Hydrindin) erhalten wird. Die Bedingungen, unter welchen jedes dieser Producte entsteht, sind nicht bekannt. Folgende Gleichungen geben von dieser Zersetzung Rechenschaft. (Siehe Art. Indin).

$$6\underbrace{(C_{16}H_6NO_4)}_{\text{Isatyd}} = 4\underbrace{(C_{16}H_5NO_4)}_{\text{Isatin}} + 2\underbrace{(C_{16}H_6NO_2)}_{\text{Indin.}} + 4HO$$

$$\text{oder} = 4\underbrace{(C_{16}H_5NO_4)}_{\text{Isatin}} + \underbrace{C_{32}H_{13}N_2O_5}_{\text{Hydrindin.}} + 3HO$$

Chlorisatyd: $C_{16}H_5ClNO_4$ (Chlorisathydase, Laurent), basisches unterchlorigsaures Indénsesquioxydul (Berzelius). Es ist nicht bekannt, ob bei Behandlung von Isatyd mit Chlor dieses den Wasserstoff substituirt. Erdmann[1]) erhielt diese Verbindung

[1]) Journal f. pract. Chemie Bd. XXII. S. 261.

durch Behandlung von Chlorisatin mit Schwefelammonium, wobei Schwefel ausgeschieden wird. Das Chlorisatyd wird hierdurch als weifser pulveriger Niederschlag erhalten, der beim Trocknen bei 120° eine blassröthliche Färbung annimmt, ohne dabei sein Gewicht zu ändern. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig in heifsem löslich. Kalter Alkohol scheint ohne Wirkung darauf zu seyn, in kochendem löst es sich und scheidet sich beim Erkalten in undeutlich krystallinischen Rinden ab. Mit Ammoniak färbt es sich roth und löst sich beim Erwärmen zum Theil zu einer rothen Flüssigkeit auf, welche beim Erkalten ein rothes Pulver absetzt. Beim Erhitzen giebt es zuerst Wasser ab und färbt sich rothbraun, später wird es unter Hinterlassung von Kohle vollständig zersetzt.

Die Entstehung des Chlorisatyds ist der des Isatyds analog:

$$\underbrace{C_{16}H_4ClNO_4}_{\text{Chlorisatin}} + HS = \underbrace{C_{16}H_5ClNO_4}_{\text{Chlorisatyd.}} + S$$

Nach Berzelius ist das Chlorisatyd eine Verbindung von unterchloriger Säure mit Indénsesquioxydul: $I\nu O_3 + ClO$, worin $I\nu = C_{16}H_5N$ das Radikal des Indigblaus darstellt.

Erhitzt man Chlorisatyd auf 180° und lässt die Temperatur nicht viel über 200° steigen, so zersetzt es sich unter Abscheidung von Wasser in Chlorisatin und Chlorindin, nach der Gleichung:

$$3\,(\underbrace{C_{16}H_5ClNO_4}_{\text{Chlorisatyd}}) = 2\,(\underbrace{C_{16}H_4ClNO_4}_{\text{Chlorisatin}}) + \underbrace{C_{16}H_5ClNO_2}_{\text{Chlorindin}} + 2HO$$

Chlorisatyd löst sich in erwärmter Kalilauge mit gelblicher Farbe auf und beim Erkalten krystallisirt chlorisatinsaures Kali aus; die Mutterlauge giebt auf Zusatz von Salzsäure einen starken, hellgelben Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser sich unter Hinterlassung eines bräunlich violetten Pulvers löst. Das Wasser scheidet beim Erkalten einen fast citronengelben Niederschlag aus, der sich in Alkohol und Kali leicht löst. Nach Erdmann, der diese Verhältnisse untersuchte, ist der violette Körper Chlorindin, der gelbe dagegen Chlorisatydsäure (b Chlorisatinsäure). Laurent schliefst aus dem analogen Verhalten des Isatyds gegen Kali, dass der neben Chlorisatin(säure) und Chlorindin(säure) entstehende Körper Chlorhydrindinsäure ist, welcher die Formel $C_{32}H_{13}N_2Cl_2O_7$ zukommen muss, und hiermit stimmt auch die Analyse Erdmann's hinlänglich überein.

Bichlorisatyd: $C_{16}H_4Cl_2NO_4$ (Chlorisathydése, Laurent, unterchlorigsaures Porrindénoxydul, $\Pi\varrho O_2 . 2\,ClO$, Berzelius) und Bibromisatyd; Zersetzungsproducte des Bichlorisatins und Bibromisatins mit Schwefelammonium.

Die Bildungsweise, die äufseren Eigenschaften, sowie das Verhalten dieser Körper gegen andere Substanzen stimmen genau mit denen des Chlorisatyds überein.

Bichlorisatyd giebt mit Kali Bichlorisatin, Bichlorindin und eine gelbe Säure, welche Erdmann Bichlorisatydsäure nannte, die aber, nach Laurent, der Hydrindinsäure analog zusammengesetzt ist und demgemäfs Bichlorhydrindinsäure genannt werden muss (siehe d. Art. Indin).

Sulfésatyd (*Sulfésathyde*, *Isathyde bisulfurée* L., Isaténoxysulfuret, Berzelius). Zersetzungsproduct des Isatins durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff. Entdeckt von Laurent[1]).

Formel: $C_{16}H_6NO_2S_2$.

Man leitet durch eine kochende, concentrirte Lösung von Isatin einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden ist. Es entsteht hierbei ein Niederschlag, der unter dem Mikroskop neben Schwefelkrystallen noch Blättchen zeigt, welche wahrscheinlich Isatyd sind. Setzt man zu der filtrirten Lösung allmälig ziemlich viel Wasser, so entsteht ein gelblich grauer, flockiger Niederschlag von Sulfésatyd. Giefst man dagegen die alkoholische Lösung in Wasser, so bildet sich ein graubrauner, weicher, harzartiger Absatz. Am reinsten erhält man das Sulfésatyd, wenn man die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Isatinlösung zur möglichst vollständigen Abscheidung des Schwefels längere Zeit stehen lässt, durch wenig Wasser erst theilweise und hierauf die filtrirte Flüssigkeit vollständig durch Zusatz von mehr Wasser fällt.

Das Sulfésatyd ist ein gelblich graues, geruch- und geschmackloses Pulver; es erweicht in kochendem Wasser, ohne gelöst zu werden. Kochender Alkohol oder Aether lösen es sehr leicht, ohne dass es beim Erkalten oder Verdunsten krystallisirt. Beim Erhitzen in einer Röhre schmilzt es unter starkem Aufblähen, entwickelt Schwefelwasserstoff, ein braunes Oel und eine in Nadeln krystallisirende Substanz, während ein kohliger Rückstand bleibt. Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen auf, und weder Wasser noch Kali bewirken in der Lösung eine Fällung. Concentrirte Salpetersäure löst es beim Kochen unter Entwickelung von rothen Dämpfen auf; Wasser fällt gelbe Flocken. Die Lösung enthält Schwefelsäure, aber keine Oxalsäure. Von verdünnter Salpetersäure wird Sulfésatyd nicht gelöst, sondern in einen in Alkalien löslichen, rothbraunen Körper verwandelt. Die Bildung des Sulfésatyds wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin}} + 3\,HS = \underbrace{C_{16}H_6NO_2S_2}_{\text{Sulfésatyd.}} + 2\,HO + S$$

Man kann annehmen, dass zuerst unter Abscheidung von Schwefel 1 Aeq. Wasserstoff aufgenommen wird, und dass in dem so entstandenen Isatyd 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Schwefel ersetzt werden. Erdmann hatte in dem auf gleiche Weise erhaltenen Sulfisatin 1 Aeq. Schwefel mehr gefunden, ohne indessen auf die Resultate der Analyse, wegen unvollkommener Reinheit der Substanz, grofsen Werth zu legen.

Berzelius nimmt in dieser Verbindung dasselbe Radikal Isatén $= I\sigma = C_{16}H_6N$ an, welches in dem Indigweifs und dem Isatyd enthalten ist, und zwar in Verbindung mit Sauerstoff und Schwefel als Oxysulfuret, nämlich $I\sigma\,O_4 + I\sigma\,S_4$.

Verwandlungen des Sulfésatyds. 1) Durch Kali. Die hierbei entstehenden Producte sind sehr wechselnd und es gelang Laurent nicht, die zur Hervorbringung einer bestimmten Verbindung nothwendigen Bedingungen zu ermitteln. Es wird hierbei entweder

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. III. p. 462.

sämmtlicher Schwefel abgeschieden oder nur ein Theil, und im letzteren Falle durch eine äquivalente Menge von Sauerstoff ersetzt.

Sulfasatyd (*Sulfásathyde* L., Isaténoxysulfuret, Berzelius), Formel: $C_{16}H_6NO_3S$ (Laurent), $3I\sigma O_4 + I\sigma S_4$ (Berz.).

Es wurde von Laurent erhalten, indem er eine Lösung von Aetzkali tropfenweise in eine alkoholische Lösung von Sulfésatyd fallen liefs. Die gelbliche Farbe geht hierbei in Roth über und nach wenigen Secunden scheidet sich ein weifser Niederschlag aus, der längere Zeit in der Flüssigkeit gelassen und hierauf mit Alkohol ausgewaschen wird. Er ist gewöhnlich durch ein wenig Indin blassroth gefärbt, in reinem Zustande aber weifs, geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich. In der Wärme verhält es sich wie Sulfésatyd. Kochender Alkohol oder Aether lösen nur Spuren davon auf. Siedende Salpetersäure verwandelt es in ein violettes Pulver (wahrscheinlich Nitrindin), wobei Schwefelsäure entsteht. Die Bildung des Sulfasatyds wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\underbrace{C_{16}H_6NO_2S_2}_{\text{Sulfésatyd}} + KO = \underbrace{C_{16}H_6NO_3S}_{\text{Sulfasatyd.}} + KS$$

Unter anderen Umständen erhält man statt des Sulfasatyds bei der Behandlung von Isatyd mit Kali Indin oder Hydrindin (s. d. Art. Indin), welche beide Substanzen auch durch weitere Einwirkung von Kali auf Sulfasatyd erhalten werden können.

2) Durch schwefligsaure Salze. Laurent[1]) erhielt durch Behandlung von Sulfésatyd mit doppelt schwefligsaurem Ammoniak in der Regel ein Gemenge von mehreren Substanzen, welche er nicht nach Belieben erzeugen konnte.

Sulfisatanigsaures Ammoniak (*Sulfisatanite d'ammoniaque*) $C_{16}H_{10}N_2S_2O_8 + 2$ aq. (Laurent), ist das einzige hierbei entstehende in Wasser lösliche Product, und zwar bildet es sich jedesmal. Man löst Sulfésatyd in ein wenig Alkohol, giefst doppelt schwefligsaures Ammoniak hinzu und kocht. Die filtrirte Lösung wird fast zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder in Wasser aufgenommen und nochmals filtrirt. Bei vorsichtigem Abdampfen scheiden sich nun gewöhnlich Krystalle von sulfisatanigsaurem Ammoniak ab. Sollte dies nicht der Fall seyn, so verdampft man nochmals zur Trockne und löst den Rückstand in kochendem Alkohol auf, aus welchem sich dann kleine Prismen abscheiden, die man aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält hierdurch grofse rectanguläre Tafeln, deren eine Seite durch zwei, unter einem Winkel von 93° gegen einander geneigte Flächen ersetzt ist. Das Salz ist schwach gelb gefärbt, in Wasser leicht löslich, etwas weniger in Alkohol. Durch Salzsäure wird weder schweflige Säure daraus frei gemacht, noch ein Niederschlag erzeugt. Ein Strom von Chlorgas, den man durch die Lösung des Salzes leitet, scheint dasselbe zu zersetzen. Uebrigens wird keine Schwefelsäure hierbei gebildet, auch entsteht kein Niederschlag. Baryt-, Kalk-, Magnesia-, Blei- und Silberlösungen werden davon nicht gefällt.

Die Entstehung dieser Verbindung ist noch unerklärt. Nimmt man an, dass sie eine gepaarte Verbindung von schwefliger Säure sey, so muss ihre Formel geschrieben werden: $NH_4O . C_{16}H_6NO_3, 2SO_2 + 2$aq.

[1]) Revue scientifique T. X. p. 295.

Im Sulfésatyd wären hiernach unter Aufnahme der Elemente von doppelt schwefligsaurem Ammoniak 2 Aeq. Schwefel durch 1 Aeq. Sauerstoff ersetzt.

Durch Fällung der alkoholischen Lösung des sulfisatanigsauren Ammoniaks mittelst Platinchlorids schied Laurent das Ammoniak ab, und erhielt nach Entfernung des überschüssigen Platins durch Schwefelwasserstoff beim Verdampfen der Lösung blättchenähnliche Nadeln, welche er für die Sulfisatanige Säure hält, und der er die Formel $HO . C_{16}H_6NO_3, 2SO_2$ zuschreibt.

Isatan (Isaténsesquioxydul: $I\sigma O_3$, Berz.): $C_{16}H_6NO_3$. Bei der im Vorhergehenden beschriebenen Behandlung von Sulfésatyd mit doppelt schwefligsaurem Ammoniak erhielt Laurent einmal ein weifses, in kochendem Alkohol ziemlich schwer lösliches Pulver. Durch Umkrystallisiren aus dieser Flüssigkeit wurde das Isatan in gut ausgebildeten kleinen Krystallen erhalten. Beim Erhitzen schmilzt es und wird dabei rothbraun, indem es in ein Gemenge von Isatin und Indin verwandelt wird, nach der Gleichung:

$$3\underbrace{(C_{16}H_6NO_3)}_{\text{Isatan}} = \underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin}} + 2\underbrace{(C_{16}H_6NO_2)}_{\text{Indin.}} + HO.$$

Statt des Isatans erhielt Laurent zuweilen bei der Darstellung des sulfisatanigsauren Ammoniaks einen röthlich-braunen Niederschlag, der ein Gemenge von Indin und einer in Alkohol schwer löslichen, in äufserst kleinen Krystallen sich abscheidenden Substanz war, welche sich nicht von einander trennen liefsen.

3) Durch Brom. Durch Einwirkung von Brom auf Sulfésatyd erhielt Laurent unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure und Bromschwefel ein Gemenge von Bibromindin mit einer in Aether löslichen, krystallinischen nicht weiter untersuchten Substanz (S. Art. Indin). *Stkr.*

Iserin s. Titaneisen.

Isländisches Moos s. Flechte, isländische.

Isolator, **Isoliren** s. Elektricität. Bd. II. S. 815.

Isolusin, ein von Peschier in der Senegawurzel (von *Polygala Senega*) in *Polygala amara* und *P. Chamaebuxus* aufgefundener Stoff, der von seiner gleichen Löslichkeit in Wasser und Alkohol (ἴσος gleich und λύω lösen) den Namen erhalten hat. Die Wurzel oder das Kraut wurde mit Alkohol ausgezogen und der Auszug verdunstet, wobei sich Harz ausschied; durch Zusatz von Wasser fiel nun ein eigenthümlicher Stoff, das Polygalin, nieder und die davon getrennte Flüssigkeit gab beim Abdampfen das Isolusin als einen harzartigen, scharf und bitter schmeckenden Körper, der wahrscheinlich nichts anders als unreines Senegin (s. d.) ist. *Wp.*

Isomerie. Früher war man der Ansicht, dieselben Bestandtheile, in denselben Gewichtsverhältnissen mit einander verbunden, müssten nothwendig identische Verbindungen hervorbringen; Gleichheit der Zusammensetzung (und nur die procentische Zusammensetzung nach Gewicht wurde berücksichtigt) bedinge allgemein auch Gleichheit der Eigenschaften, der physikalischen sowohl als der chemischen.

Vom Jahre 1821 an wurden viele Facta bekannt, welche diese Ansicht widerlegten. Man weifs jetzt, dass mit ganz gleicher Zusammensetzung (nämlich procentischer nach Gewicht) Ungleichheit der Eigenschaften verbunden seyn kann. Diese Ungleichheit kann zweierlei Art seyn.

Dieselbe chemische Zusammensetzung kann mitunter in der Art in verschiedenen Zuständen erhalten werden, dass hauptsächlich die physikalischen Eigenschaften (krystallinischer oder nicht-krystallinischer Zustand, Krystallform, Härte, specif. Gewicht, Farbe, Schmelzpunkt u. s. w.) die Verschiedenheit begründen, während die chemischen Eigenschaften, die Reactionen, für die verschiedenen Zustände im Wesentlichen dieselben sind. In der Art verschiedene Zustände unterscheidet man als Modificationen einer bestimmten chemischen Zusammensetzung; so kann der kohlensaure Kalk in zwei Modificationen krystallisiren, als Arragonit und als Kalkspath, welche nicht nach ihrem chemischen Verhalten, sondern nur nach ihren physikalischen Eigenschaften verschieden sind; so stellt die arsenige Säure eine bestimmte chemische Verbindung dar, mag sie nun in der krystallisirten oder in der glasartigen (amorphen) Modification sich befinden.

Dieselbe chemische Zusammensetzung kann aber auch mitunter in der Art in verschiedenen Zuständen erhalten werden, dass sie Körper von ganz verschiedenen chemischen Eigenschaften darstellt. Die Verbindung, welche 54,55 Kohlenstoff, 9,09 Wasserstoff und 36,36 Sauerstoff enthält ($C_8H_8O_4$), kann als eine Säure, möglichst entwässerte Buttersäure oder sogenanntes Buttersäurehydrat, erscheinen oder auch als ein neutraler Körper, Essigäther. — Die Verbindung, welche 48,65 Kohlenstoff, 8,11 Wasserstoff und 43,24 Sauerstoff enthält ($C_6H_6O_6$), kann als eine neutrale Flüssigkeit erscheinen, die bei der Einwirkung wässeriger Alkalien Essigsäure und Holzgeist bildet (als essigsaures Methyloxyd), und auch als eine, die unter demselben zerlegenden Einfluss Ameisensäure und Weingeist bildet (als Ameisenäther). — Die Verbindung, welche 27,91 Kohlenstoff, 32,56 Stickstoff, 2,32 Wasserstoff, 37,21 Sauerstoff enthält (C_2NHO_2), kann als eine wasserhelle, sehr saure Flüssigkeit (sogen. Cyansäurehydrat) und als ein indifferenter weifser, porcellanartiger fester Körper (Cyamelid) erhalten werden. — Solche, ihrem chemischen Verhalten nach verschiedene Körper, welche aus denselben Bestandtheilen nach denselben Gewichtsverhältnissen zusammengesetzt sind, nennt man isomere Verbindungen (ἰσομερης, aus gleichen Theilen zusammengesetzt) im weiteren Sinne dieses Worts.

Die hier angegebene Unterscheidung zwischen isomeren Körpern und Modificationen desselben Körpers beruht also darauf: isomere Körper sind chemisch verschiedene Substanzen oder verschiedene Species im chemischen Sinne, Modificationen hingegen sind durch physikalische Eigenschaften verschiedene Varietäten derselben chemischen Substanz, oder Varietäten derselben chemischen Species. Diese Unterscheidung erleidet wohl keinen Widerspruch, was die deutlichsten Gegensätze zwischen Modificationen und Isomerie angeht. Selten wird man Arragonit und Kalkspath als isomere Verbindungen bezeichnet finden (indess ist es auch schon geschehen), sondern man betrachtet sie als Modificationen derselben Verbindung; niemals im Gegentheil wird man Ameisenäther und essigsaures Methyloxyd als Modificationen einer chemischen Verbindung ansehen, sondern immer als zwei verschiedene, aber isomere, Verbindungen. Aber es giebt sehr viele Fälle, wo dieselbe chemische Zusammensetzung mit

wesentlich verschiedenen physikalischen und mehr oder weniger unwesentlich abweichenden chemischen Eigenschaften erhalten werden kann, und da sind die Chemiker in der Wahl der Bezeichnung nicht einig, indem die einen von der Existenz von Modificationen, die anderen von der Existenz isomerer Zustände sprechen. Abweichungen hinsichtlich weniger wichtiger chemischer Eigenschaften sind z. B., dass die Kieselerde in dem amorphen Zustand in kochendem Kali leicht löslich ist, in dem krystallisirten Zustand hingegen nicht; dass das gelbe Quecksilberoxyd durch eine Lösung von Oxalsäure schnell in oxalsaures Salz verwandelt wird, während das rothe Quecksilberoxyd (welches dieselbe Zusammensetzung hat, wie das gelbe) von der Oxalsäure selbst bei der Siedhitze nicht verändert wird. So merkwürdig diese Unterschiede sind, lassen sie sich vielleicht doch als weniger wichtig in chemischer Beziehung bezeichnen, denn sie genügen eigentlich nicht, die amorphe Kieselerde für eine andere chemische Verbindung zu halten, als die krystallisirte, das gelbe Quecksilberoxyd für eine andere chemische Verbindung, als das rothe. Es lässt sich sehr wohl einsehen, wie eine und dieselbe chemische Verbindung in verschiedenem Grade von demselben Reagens angegriffen werden kann, je nach dem Grade der Ausdehnung und Zertheilung, in welchem sie sich befindet, da ja verschiedene Portionen derselben Substanz, in verschiedenem Grade zertheilt und gepulvert, ähnliche Unterschiede zeigen können. Aber in solchen Fällen lässt sich allerdings nicht mit Gewissheit bestimmen, und die Ansichten und Ausdruckweise sind deshalb auch verschieden, ob man bloſse Modificationen derselben chemischen Substanz oder verschiedene isomere Verbindungen anzunehmen hat.

Das Statthaben von Modificationen und von isomeren Zuständen, so wie der Unterschied zwischen beiden, wird von der atomistischen Theorie in folgender Weise erklärt. Durch die Vereinigung elementarer Atome entsteht ein sogen. zusammengesetztes Atom, oder ein Atom einer Verbindung (ein kleinster Theil derselben, dessen weitere Zertheilung ohne Aufhebung der Homogeneïtät nicht möglich ist). Durch Aneinanderlagerung zusammengesetzter Atome entsteht eine wahrnehmbare Menge der Verbindung. Manche Eigenschaften der letztern, namentlich physikalische, wie z. B. Dichtigkeit, Krystallform u. a., hängen nun davon ab, in welcher Weise sich die zusammengesetzten Atome an einander lagern. Je nachdem z. B. diese Aneinanderlagerung in regelmäſsiger oder unregelmäſsiger Weise erfolgt, kann dieselbe Verbindung krystallinisch oder amorph werden; es lässt sich einsehen, wie je nach der Art der Aneinanderlagerung der zusammengesetzten Atome dieselbe Verbindung in dichterem oder minder dichtem Zustand erhalten werden kann, und wie hiernach auch eine und dieselbe chemische Verbindung der chemischen Einwirkung eines andern Körpers mehr oder weniger Widerstand entgegensetzen kann. Je nach dem Symmetriegesetz, nach welchem sich die zusammengesetzten Atome regelmäſsig an einander lagern, kann dieselbe Verbindung in dem einen oder dem andern Krystallsystem krystallisirt erscheinen. Die verschiedenen Modificationen, in welchen dieselbe chemische Verbindung erscheinen kann, beruhen also darauf, dass auf dieselbe Art zusammengesetzte Atome sich in verschiedener Weise aneinanderlagern können. Dieses ist selbst für elementare Atome möglich, und auch unzerlegbare Körper können in verschiedenen Modificationen erscheinen.

Wenn aber elementare Atome derselben Art und in demselben Zahlenverhältniss sich in verschiedener Weise zu zusammengesetzten Atomen vereinigen, so entstehen isomere Körper von zwar gleicher procentischer Zusammensetzung, aber ganz verschiedenem chemischen Charakter. Isomerie kann hiernach nur bei zusammengesetzten Körpern statthaben.

Die isomeren Substanzen im eben angeführten weitern Sinne theilt man ein in isomere Körper im engeren Sinne, in metamere und polymere.

Isomere Körper im engeren Sinne nennt man diejenigen, bei welchen die absolute und die relative Anzahl der in einem zusammmengesetzten Atom enthaltenen elementaren Atome gleich ist, und wo auch eine Annahme verschiedener näherer Bestandtheile unzulässig erscheint. Letzteres ist besonders da der Fall, wo nur zwei Elemente in die Zusammensetzung eingehen. Viele flüchtige Oele, welche nach der Formel $C_{20}H_{16}$ zusammengesetzt sind, zeigen sich verschieden nicht nur in physikalischer Beziehung (specif. Gewicht, Siedepunkt, Circularpolarisation u. a.), sondern auch in chemischer (was ihrer Verbindung mit salzsaurem Gas, ihrem Auflösungsvermögen auf gewisse Substanzen u. a. angeht). Worauf bei diesen isomeren Körpern die Verschiedenheit der zusammengesetzten Atome beruht, ist wenig bekannt; man nimmt an, dass die relative Lage der elementaren Atome, welche ein zusammengesetztes Atom bilden, innerhalb des letztern verschieden ist, je nachdem sich die eine oder die andere isomere Verbindung bildet (vergl. weiter unten eine andere Annahme von Berzelius). Mehrere sonst hierher gerechnete Beispiele hat man später als unter einen der folgenden Fälle gehörig betrachtet, und selbst Zweifel ausgesprochen, ob überhaupt isomere Körper im engeren Sinne existiren.

Unbezweifelt ist hingegen die Existenz der metameren Körper, unter welchen man solche versteht, deren zusammengesetzte Atome dieselbe Zahl derselben elementaren Atome enthalten, aber in verschiedener Weise zu nähern Bestandtheilen der zusammengesetzten Atome vereinigt. Metamere Verbindungen haben also gleiche empirische Formeln (welche nur angeben, welche und wie viel elementare Atome in einem zusammengesetzten Atom enthalten sind), aber verschiedene rationelle Formeln (welche angeben, wie die elementaren Atome innerhalb eines zusammengesetzten zu näheren Bestandtheilen geordnet sind). Die Metamerie muss als möglich erkannt werden, sobald festgestellt ist, dass dieselben Elemente in verschiedenen Verhältnissen und die Verbindungen wiederum unter sich sich vereinigen können. Ein Körper A kann z. B. mit O die Verbindungen AO und AO_2, ein Körper B die Verbindungen BO_2 und BO_3 bilden; durch die Vereinigung von AO und BO_3 entsteht eine Verbindung mit der rationellen Formel $AO \,.\, BO_3$ oder der empirischen ABO_4, durch die Vereinigung von AO_2 und BO_2 eine Verbindung mit der rationellen Formel $AO_2 \cdot BO_2$ oder der empirischen ABO_4, welche letztere mit der der vorhergehenden Verbindung übereinstimmt. Die Verschiedenheit der rationellen Formeln, der nähern Bestandtheile, bedingt die Verschiedenheit des chemischen Verhaltens, dass z. B. solche Körper von ganz gleicher empirischer Formel unter denselben Umständen in verschiedene Zersetzungsproducte zerfallen.

Die organische Chemie ist besonders reich an Beispielen der Metamerie, an deren Existenz sich nicht zweifeln lässt, obgleich für viele Fälle derselben es sich nicht mit Gewissheit angeben lässt, welche die

rationellen Formeln für die einzelnen metameren Körper sind, z. B. welches der Unterschied ihrer Zusammensetzung nach nähern Bestandtheilen eigentlich ist. Mehrere Säuren und Aetherarten, in deren Formeln gleichviel Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff und aufserdem 4 Aequivalente Sauerstoff enthalten sind, zeigen Metamerie. $C_4H_4O_4$ ist die empirische Formel der möglichst entwässerten Essigsäure wie des ameisensauren Methyloxyds; $C_6H_6O_4$ der möglichst entwässerten Metacetonsäure wie des Ameisenäthers oder essigsauren Methyloxyds; $C_8H_8O_4$ der möglichst entwässerten Buttersäure und des Essigäthers; $C_{10}H_{10}O_4$ der Valeriansäure wie des buttersauren Methyloxyds u. s. f.

Besonders zahlreich sind die metameren Aetherarten, welche in ihren Formeln gleichviel Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff und 4 Aequivalente Sauerstoff enthalten. Eine grofse Anzahl Säuren unterscheidet sich in ihren Formeln um ein Multiplum von C_2H_2 ($C_2H_2O_4$ ist möglichst entwässerte Ameisensäure, $C_4H_4O_4$ eben solche Essigsäure, $C_6H_6O_4$ eben solche Metacetonsäure, $C_8H_8O_4$ eben solche Buttersäure, $C_{10}H_{10}O_4$ eben solche Valeriansäure, $C_{12}H_{12}O_4$ eben solche Capronsäure u. s. f.). Eine Anzahl Körper, die als Alkoholarten bezeichnet werden, unterscheiden sich in ihren Formeln gleichfalls um ein Multiplum von C_2H_2 ($C_2H_4O_2$ ist die empirische Formel des Holzgeistes, $C_4H_6O_2$ des Weingeistes, $C_{10}H_{12}O_2$ des Fuselalkohols). Ein Aequivalent Säure bildet mit 1 Aeq. Alkohol (im weiteren Sinne des Worts), unter Ausscheidung von 2 Aeq. Wasser, 1 Aeq. Aether. Man sieht leicht ein, wie aus den angeführten Säuren und Alkoholarten sich eine grofse Zahl metamerer Aetherarten bilden muss; je zwei sind sich metamer, wo für den einen Aether die Säure ein bestimmtes Multiplum von C_2H_2 in ihrer Formel weniger und die Alkoholart dasselbe Multiplum von C_2H_2 in ihrer Formel mehr enthält, als die Säure und die Alkoholart für den andern Aether.

Ameisensäure $C_2H_2O_4$ und Alkohol $C_4H_6O_2$ geben Ameisenäther: $C_6H_6O_4$ und 2 HO; Essigsäure $C_4H_4O_4$ und Holzgeist $C_2H_4O_2$ geben essigsaures Methyloxyd: $C_6H_6O_4$ und 2 HO.

Eben so gehört die Formel $C_8H_8O_4$ dem essigsauren Aethyloxyd und dem metacetonsauren Methyloxyd, die Formel $C_{10}H_{10}O_4$ dem metacetonsauren Aethyloxyd und dem buttersauren Methyloxyd, die Formel $C_{12}H_{12}O_4$ dem buttersauren Aethyloxyd, dem valeriansauren Methyloxyd und dem ameisensauren Amyloxyd, $C_{14}H_{14}O_4$ dem essigsauren Amyloxyd, dem valeriansauren Aethyloxyd, dem capronsauren Methyloxyd u. s. w. an. Sollten die Alkoholarten, welche zwischen Weingeist und Fuselalkohol liegen ($C_6H_8O_2$, $C_8H_{10}O_2$) u. s. w. entdeckt werden, so wird natürlich die Zahl der hierher gehörigen metameren Aether noch viel gröfser.

Es würde hier zu weit führen, alle beobachteten Fälle von Metamerie angeben und aufführen zu wollen; als interessantere mögen hier nur folgende genannt werden. Bernsteinsäure und oxalsaures Methyloxyd haben beide die Formel $C_4H_3O_4$; cyansaures Ammoniumoxyd und Harnstoff beide die Formel $C_2N_2H_4O_2$; Benzaminsäure, Anthranilsäure, Salicylamid und Nitrotoluid haben alle die empirische Formel $C_{14}H_7NO_4$.

Metamere Substanzen haben gleiches Atomgewicht, und unterscheiden sich dadurch von den polymeren.

Polymere Substanzen nennt man diejenigen, deren zusammenge-

setzte Atome dieselben elementaren Atome in demselben Verhältniss, aber in verschiedener absoluter Anzahl, enthalten. Die Formel des Aldehyds ist $C_4 H_4 O_2$, die des Essigäthers $C_8 H_8 O_4$; beide sind polymer. Eben so die grofse Menge von Substanzen, welche gleichviel Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, und deren verschiedenes Atomgewicht durch die Verschiedenheit ihres specif. Gewichts im Gaszustand nachgewiesen wird; eben so mehrere Gruppen anderer Kohlenwasserstoffe, welche Kohlenstoff und Wasserstoff in einem andern Verhältniss der Atome enthalten, u. a.

Die Lehre von der Isomerie ist durch Berzelius in die Wissenschaft eingeführt worden; mehreren Naturforschern indess verdankt man die Feststellung der ersten Thatsachen, auf welche diese Lehre errichtet wurde. Gleiche Zusammensetzung fanden Wöhler 1823 für die Cyansäure und Liebig 1824 für die Knallsäure. In einer Untersuchung über Kohlenwasserstoffverbindungen fand Faraday 1825, dass solche Verbindungen existiren können, welche dem Gewichte nach ganz gleich zusammengesetzt und doch in ihren Eigenschaften gänzlich differirend sind. Berzelius machte darauf aufmerksam, dass es zwei Zinnoxyde von gleicher Zusamensetzung, aber ungleichen Eigenschaften gebe. Clark wies 1828 für die Phosphorsäure Unterschiede nach, durch Untersuchung des geglühten und des nicht geglühten phosphorsauren Natrons. Berzelius fand 1830 für die Zusammensetzung zwei verschiedener organischer Säuren, der Weinsäure und der Traubensäure, ganz identische Resultate und gleiche Gewichtsverhältnisse bei Verbindung dieser Säuren mit Basen; 1830 bezeichnete er zuerst solche Verbindungen, welche bei gleicher procentischer Zusammensetzung ungleiche Eigenschaften haben, als isomere; 1831 unterschied er von den isomeren Körpern im engern Sinne die polymeren und metameren, und gab damit die Eintheilung der in Betracht kommenden Fälle, welche in dem Vorhergehenden besprochen und erklärt wurden.

Es mögen hier noch Angaben über Thatsachen und Ansichten folgen, welche der Lehre von der Isomerie, wie sie hier dargelegt wurde, widersprechen, oder eine andere Auffassung einzelner dahin gehöriger Fälle gestatten.

Wir haben oben angegeben, welcher Unterschied zwischen blofsen Modificationen einer chemischen Verbindung und isomeren Verbindungen gemacht wird. Nach dieser Ansicht beruhen die abweichenden Eigenschaften der verschiedenen Modificationen einer Substanz lediglich darauf, dass ihre Atome (bei Verbindungen also die zusammengesetzten Atome) in verschiedener Weise aneinander gelagert sind. Mit Aufhebung der Lagerung, mit Ueberführung aus dem festen in den tropfbar oder elastisch flüssigen Zustand müsste demnach der Unterschied der Modificationen aufgehoben werden. Mehrere Beobachtungen scheinen indess nachzuweisen, dass dies nicht der Fall ist, dass die verschiedenen Modificationen derselben Substanz auch noch im flüssigen Zustande fortdauern. H. Rose hat beobachtet, dass die amorphe arsenige Säure, in heifser verdünnter Salzsäure gelöst, bei dem Erkalten unter Lichtentwickelung krystallisirt, während die krystallinische arsenige Säure, eben so gelöst, bei dem Erkalten ohne Lichtentwickelung krystallisirt; hier wäre ein Unterschied zwischen der amorphen und der krystallinischen Substanz auch noch im flüssigen (aufgelösten) Zustande angezeigt. Eben so leuchtet die Lösung von krystallisirtem schwefelsauren Kali bei

dem Krystallisiren nicht, wohl aber die von amorphem (durch Zusammenschmelzen mit schwefelsaurem Natron erhaltenem) schwefelsauren Kali. Frankenheim hat beobachtet, dass ein Gemenge der gelben und rothen Modification von Jodquecksilber bei dem Sublimiren wieder ein Gemenge rother und gelber Krystalle gab, und glaubt, die gelbe Modification sey als solche verdampft und wieder condensirt worden, und eben so die rothe, wonach auch der Dampf des Jodquecksilbers verschieden seyn kann, je nachdem er von der rothen oder von der gelben Modification gebildet wird. Diese Beobachtungen stehen allerdings mit der oben berichteten Ansicht über den Unterschied zwischen den Modificationen und den isomeren Zuständen nicht im Einklange, aber sie geben zunächst auch keine Anhaltspunkte zu einer besseren theoretischen Erklärung, als die oben angenommene ist, welche für die meisten Fälle bei weitem ein leicht verständlicher und ziemlich befriedigender theoretischer Ausdruck ist.

In dem Vorhergehenden wurde bei den isomeren Substanzen vorausgesetzt, dass sie im strengsten Sinne des Worts qualitativ gleich zusammengesetzt seyen, oder dass sie dieselben Elemente in demselben Zustande in sich enthalten. Berzelius hat später einen Theil der zur Isomerie gehörigen Fälle und einen Theil der Thatsachen, die wir oben als die Existenz verschiedener Modificationen einer Substanz begründend ansahen, anders zu erklären versucht, nämlich durch die Annahme, isomere Körper oder Modificationen derselben Substanz könnten darauf hin verschieden seyn, dass einer der Bestandtheile in beiden in verschiedenem Zustande enthalten sey. Er nimmt also für solche eine gleiche quantitative, aber in gewissem Sinne verschieden qualitative Zusammensetzung an. Schon 1836 verglich er die Zustände, in welchen das Silicium erhalten werden kann (durch Reduction aus Fluorsilicium durch Kalium erhalten, ist es ein leicht entzündlicher, in Fluorwasserstoff leicht löslicher Körper, welcher aber durch Glühen fast unentzündlich und in Fluorwasserstoffsäure unlöslich wird), und die sich als der lösliche und der unlösliche unterscheiden lassen, mit den zwei Modificationen, in welchen sich die Kieselerde zeigt, der löslichen und der unlöslichen; er sprach sich dahin aus, die lösliche Kieselerde sey eine Verbindung des löslichen Siliciums mit Sauerstoff, die unlösliche hingegen eine Verbindung des unlöslichen mit Sauerstoff; die Verschiedenheit beider Zustände der Kieselerde beruhe allgemein »auf einer primitiven Verschiedenheit in dem Zustande des Radikals«. 1839 bezeichnete er das Statthaben verschiedener Zustände bei derselben elementaren Substanz als Allotropie (von ἀλλοτροπος, von ungleicher Beschaffenheit). 1842 machte er darauf aufmerksam, dass der Phosphor in zwei verschiedenen Modificationen sich zeigen könne, und versuchte zu zeigen, wie er verschiedene, aber quantitativ gleich zusammengesetzte Verbindungen bilde, je nachdem er in der einen oder in der andern Modification in der Verbindung enthalten sey. 1843 endlich stellte er eine grofse Menge von Thatsachen zusammen, welche dafür sprechen, dass die verschiedenen Modificationen eines Elements, in demselben Verhältniss sich mit einem andern Element vereinigend, verschiedene Verbindungen hervorbringen können. In dem unlöslichen Chromoxyd sey Chrom von andern Eigenschaften (in einer andern Modification) enthalten als in den löslichen, und Entsprechendes finde statt bei allen isomeren Metalloxyden. Je nachdem in einer Verbindung von Kieselerde und Metalloxyd ein oder beide

Bestandtheile in dem löslichen oder unlöslichen Zustand enthalten seyen, könne die Verbindung, bei übrigens ganz gleich bleibender quantitativer Zusammensetzung, verschiedene Eigenschaften zeigen.

In diesen Betrachtungen von Berzelius werden mehrere Fälle, in welchen man sonst nur Modificationen derselben Substanz annimmt, mit Beispielen unzweifelhafter Isomerie als analog zusammengestellt. Nach seinen neuesten Ansichten hat man eigentlich vier Fälle von Isomerie zu unterscheiden: 1) Isomerie im engeren Sinne bei Verbindungen von gleichem Atomgewicht, wo eine Verschiedenheit in der rationellen Zusammensetzung nicht anzunehmen, sondern nur ein Unterschied in der Art, wie die elementaren Atome aneinander gelagert sind, zu vermuthen ist; 2) Verbindungen, welche dadurch unterschieden sind, dass sie denselben Bestandtheil in verschiedenem Zustande in sich enthalten (auf Allotropie der Grundstoffe beruhende Isomerie); 3) Polymerie bei Verbindungen von ungleichem Atomgewicht; 4) Metamerie bei Verbindungen mit gleichem Atomgewicht, aber verschiedenen näheren Bestandtheilen.

Das Vorstehende zeigt wohl hinlänglich, wie unsicher die Theorie der Isomerie überhaupt, die Eintheilung der dahin gehörigen Fälle und die Unterscheidung von ähnlichen ist. Für die Trennung des Begriffs »isomerer Körper« von dem der »Modificationen« spricht Vieles, aber viele Thatsachen lassen sich fast mit gleichem Recht als der einen oder der anderen Kategorie angehörig betrachten. Die Existenz der Polymerie und der Metamerie ist unzweifelhaft, aber bei vielen Fällen von Isomerie ist es zweifelhaft, ob sie der einen oder der andern angehöre, oder ob eine besondere Abtheilung für sie angenommen werden muss.

Kp.

Isomeromorphismus wurde von Laurent als Bezeichnung für solche Körper vorgeschlagen, welche zugleich isomer und isomorph seyen. Je nachdem auf Naphthalin, $C_{20}H_8$, zuerst Brom und dann Chlor, oder zuerst Chlor und dann Brom einwirken, entsteht $C_{20}H_4Br_2Cl_2$ oder $C_{20}H_4Cl_2Br_2$, welche beide Verbindungen dieselben Elemente in denselben Verhältnissen enthalten und im Allgemeinen bei übereinstimmender Krystallform, nach Laurent, kleine Verschiedenheiten in der Neigung der Flächen zu einander zeigen; der chemische Unterschied beider Verbindungen beruht nach diesem Chemiker darauf, dass in der einen Verbindung diejenigen Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind, welche in der andern durch Brom ersetzt sind, und umgekehrt, oder dass in dem Aggregat elementarer Atome, welche das zusammengesetzte Atom dieser Verbindungen darstellt, in der einen Bromatome sich an der Stelle befinden, wo in der andern die Chloratome sind. — Einen andern Beweis für das Statthaben von Isomeromorphismus gab er später. In Cinchonin lässt sich Chlor oder Brom an die Stelle von Wasserstoff substituiren, so dass eine chlorhaltige oder eine bromhaltige Basis entsteht, in welchen beiden gleichviel Atome Wasserstoff gegen Chlor oder Brom ausgetauscht sind; die chlorhaltige Basis lässt sich mit Bromwasserstoff verbinden, so dass in dem Bromwasserstoff eben so viel Atome Brom, als in der Basis Atome Chlor enthalten sind; in entsprechender Weise lässt sich die bromhaltige Basis mit Chlorwasserstoff vereinigen. Man erhält so zwei Salze, welche gleiche empirische Formel und gleiche Krystallgestalt haben, aber verschieden

sind in Beziehung auf die Stellung, welche das Chlor oder das Brom in der Gruppirung der elementaren Atome in ihnen hat; Kali zerlegt das eine Salz in Bromwasserstoff und chlorhaltige Basis, das andere in Chlorwasserstoff und bromhaltige Basis. *Kp.*

Isomethionsäure ist die der Isäthionsäure (Aetherunterschwefelsäure) correspondirende Säure der Methylreihe genannt. Sie hat mit der Methyloxydschwefelsäure gleiche empirische Zusammensetzung, weicht aber in ihrem Verhalten wesentlich von jener ab.

Formel: $HO . C_2H_3S_2O_7 = HO . C_2H_3O_2, S_2O_5$ (?).

Sie wird, nach Dumas und Peligot, erhalten, wenn man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in künstlich abgekühlten wasserfreien Holzgeist leitet, die saure Flüssigkeit nachher mit Wasser verdünnt und durch kohlensauren Baryt neutralisirt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte neutrale Salzlösung giebt beim Verdampfen über Schwefelsäure ein in langen, dünnen, rhomboidalen Prismen mit quer abgestumpften Enden krystallisirendes Barytsalz, welches mit dem methyloxydschwefelsauren Baryt gleiche Zusammensetzung, aber andere Eigenschaften hat. Die übrigen Salze der Säure, wie die Eigenschaften der freien Säure selbst, sind nicht weiter untersucht. *H. K.*

Isomorphismus (von ἴσος, gleich, und μορφή, Gestalt). Obgleich der Begriff des Chemischen dem des Mechanischen im Allgemeinen entgegengesetzt ist, so kommen beide in gewisser Beziehung einander doch ziemlich nahe. Zwar unterscheidet sich jedes mechaniche Gemenge wesentlich von einer chemischen Verbindung; allein wenn wir uns die Constitution der letzteren klar machen und dabei nicht zu einer unbegreiflichen »gegenseitigen Durchdringung der Stoffe« unsere Zuflucht nehmen wollen, so bleibt kein anderer Ausweg, als uns die chemisch wirksame Materie in Atome (Partikel, Moleküle) getheilt, gewissermafsen also mechanisch zusammengefügt zu denken. Eine chemische Verbindung wird daher gleichsam zu einem mechanisch construirten Gebäude, als dessen Bausteine die regelmäfsig vertheilten Atome ihrer Bestandtheile gelten können; und es ist a priori zu vermuthen, das die chemische Constitution einer Substanz in einer innigen Beziehung zur Gruppirungsart ihrer Atome, d. h. zu ihrer inneren Form, stehen werde. Da letztere aber mehr oder weniger direct die äufsere Form, d. h. die Krystallgestalt bedingt, so wird hiernach ein gesetzmäfsiger Zusammenhang zwischen Krystallform und chemischer Constitution existiren müssen. Der erste wichtige Schritt zur Entwickelung der in dieser Hinsicht vorhandenen Naturgesetze geschah durch Mitscherlich's folgenreiche Entdeckung des Isomorphismus; nämlich der Thatsache, dass es Stoffe von verschiedener chemischer Beschaffenheit, aber gleicher atomistischer Constitution und gleicher Krystallform giebt, welche einander in ihren chemischen Verbindungen, im Verhältniss ihrer Atom- (Mischungs-) Gewichte, ersetzen können, ohne dass die Krystallform der betreffenden Verbindung dadurch eine wesentlich andere wird.

Bereits zu Ende des vorigen und zu Anfang dieses Jahrhunderts wurden einige Forscher auf Erscheinungen aufmerksam, welche jene Entdeckung vorbereiteten und dem von Hauy aufgestellten Satze: dass jede Verschiedenheit der Zusammensetzung auch eine Verschiedenheit

der Krystallgestalt bedinge, widersprachen. Die gleiche Krystallform des Apatit und Grünbleierzes wurde schon von Werner als ein beachtungswerthes Factum angesehen. Im Jahre 1787 zeigte Leblanc, dass aus einer gemischten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Kupferoxyd Krystalle entstehen, welche bei völliger Gleichheit der Form sehr wechselnde Mengen der beiden Salze enthalten können; dass es ferner einen eisenoxydreichen Alaun gebe, welcher dieselbe Gestalt besitzt, wie der gewöhnliche Thonerde-Alaun. Vauquelin stellte 1797 einige analoge Beispiele auf, wie z. B. die Veränderlichkeit des Ammoniakgehaltes im Alaun ohne Aenderung der Krystallform. 1806 hob Berthier die — durch Wollaston näher bestimmten — einander sehr ähnliche Krystallformen des Kalk-, Bitter- und Eisenspathes hervor; und Berthollet bestritt 1803 in seiner *Statique chimique* die Richtigkeit des Hauy'schen Principes, indem er nachzuweisen suchte, dass in manchen Fällen mit der verschiedenartigsten Zusammensetzung ein und dieselbe Grundgestalt verbunden seyn kann. Später (1816) zeigte Gay-Lussac, dass ein Krystall von Kalialaun, in eine Auflösung von Ammoniakalaun gelegt, sich darin vergröfsert, ohne die Form zu verändern. Derselbe sprach sich über dieses Factum in einer Weise aus, welche seine richtige Auffassung desselben bekundete. In einem Briefe, welchen Gehlen kurz vor seinem Tode an Fuchs richtete, meldete er demselben, dass es ihm gelungen sey, einen Natronsalpeter von der Krystallform des Kalisalpeters darzustellen. Fuchs endlich glaubte in der Zusammensetzung des Gehlenit Andeutungen zu finden, dass in diesem Minerale ein Theil der Kalkerde durch Eisenoxyd vertreten werde; und begründete hierdurch, wie durch die gleiche Krystallform verschiedener Alaune, seine Ansichten über vicariirende Bestandtheile. Alle diese Beobachtungen [1]) vermochten jedoch nicht, da sie zu vereinzelt und theilweise auch zu wenig verbürgt dastanden, die Aufstellung eines umfassenden Naturgesetzes zu motiviren. Dies gelang erst Mitscherlich's gründlichen und mühevollen Forschungen, welche sowohl durch die beträchtliche Anzahl der neu aufgefundenen Beispiele wie durch überzeugende Klarheit der Beweisführung die Lehre von der Isomorphie nicht allein begründeten, sondern auch zur allgemeinen wissenschaftlichen Geltung brachten.

Die ersten Resultate seiner während einer Reihe von Jahren fortgesetzten Arbeiten über die Isomorphie, welche die Haupt-Basis dieser neuen Lehre bildeten, legte Mitscherlich gegen das Ende des Jahres 1819 der Berliner Akademie der Wissenchaften vor. Er bewies darin, dass Arseniksäure und Phosphorsäure, in demselben Sättigungsgrade und bei gleicher Anzahl von Wasseratomen mit Kali, Natron, Ammoniak, Baryterde und Bleioxyd verbunden, zwei Reihen von Salzen bilden, in denen die einander entsprechenden Glieder gleiche Krystallform besitzen. Hieraus zog derselbe den Schluss: dass Arseniksäure, AsO_5, und Phosphorsäure, PO_5, zu gleichen Atomen in ihren Verbindungen einander ohne Formveränderung vertreten können. Eine solche isomorphe

[1]) Man sehe hierüber: H. Kopp, Geschichte der Chemie, Band 2, S. 405. Fournet, Histoire de la Dolomie; Annal. de la Societé royale d'agriculture, histoire naturelle et arts utiles de Lyon. 1847. J. N. Fuchs, über den Gehlenit, ein neues Mineral aus Tyrol, in Schweigger's Journal für Chemie u. Physik, Bd. 15, S. 377. —

Vertretung bewies Mitscherlich auch für Schwefelsäure, SO_3, und Selensäure, SeO_3, (in gewissen Fällen auch für CrO_3 und MnO_3), für Ueberchlorsäure, ClO_7, und Uebermangansäure, Mn_2O_7, so wie für mehrere Reihen von Basen. So z. B. zeigte er, dass die neutralen schwefelsauren Salze von MgO, ZnO, MnO, FeO, NiO und CoO, mit derselben Anzahl Wasseratome verbunden, gleich krystallisiren, dass KO, NaO und NH_4O eine andere Gruppe isomorpher Basen bilden u. s. w.[1])

Sowohl die zahlreichen Arbeiten Mitscherlich's, als die dadurch angeregten Untersuchungen anderer Forscher über die zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung stattfindenden Beziehungen haben ergeben, dass es, der Hauy'schen Annahme entgegen, eine sehr beträchtliche Anzahl von Fällen giebt, in welchen Körper von verschiedener chemischer Beschaffenheit gleiche oder doch annähernd gleiche Krystallform besitzen. Die wichtigsten und verbürgtesten Ergebnisse dieser Art findet man in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die in derselben angeführten Körper sind nach den krystallographischen Systemen geordnet. Alle gleich krystallirenden Körper sind zu Gruppen vereinigt, welche — ohne Rücksicht auf die krystallographischen Systeme — mit laufenden Nummern versehen sind. Die mit a, b, c, u. s. w. bezeichneten Unterabtheilungen dieser Gruppen enthalten die Körper von gleicher atomistischer Constitution.

Tabelle I.

Tesseral-System.

Gruppe 1. (Homoëdrische Gestalten.)

a) Diamant, — Phosphor, — Kalium, — Natrium, — Titan, — Kadmium, — Blei, — Eisen, — Kupfer, — Silber, — Gold, — Platin, — Palladium, — Iridium, — Zinn (Frankenheim), — Zink (Nicklès),

b) Zn S, — MnS, — PbS, — PbSe, — AgS, — (NiS + 2FeS, Eisennickelkies; Scheerer), — MgO (Periklas; Scacchi), — NiO (bei einem Hüttenprocesse gebildet), — PbO, — CuO (Tetraëdrisch), — UO.

c) KCl, — NaCl, — LCl, — NH_4Cl, — AgCl, — KI, — NaI, — ZnI, — KBr, — NaBr, — KF, — NaF, — CaF, — KCy, —

[1]) Die Mitscherlich'schen Arbeiten über Isomorphie (und verwandte Gegenstände) findet man in: Ann. de Chim. et Phys. T. 14, p. 172; T. 19, p. 350; T. 24, p. 264 und 355. Pogg. Ann. Bd. 12, S. 137; Bd. 25, S. 300; Bd. 49, S. 401. — Von anderen Chemikern, welche sich mit Untersuchungen hierüber beschäftigt haben, sind besonders folgende zu nennen. Beudant (Ann. de Chim. et Phys. T. 4, p. 72; T. 7, p. 399; T. 8, p. 5; Th. 14, p. 326). — Wollaston (Ann. Phil. Vol. 11, p. 283, auch Schweigg. Journ. Bd. 24, S. 102). — Hauy (Ann. de Chim. et Phys. Th. 14, p. 305). — Marx (Kastn. Arch. Bd. 2, S. 18.) — v. Kobell (Schweigg. Jour. Bd. 64, S. 411). — Breithaupt (Erdm. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 4, S. 249; Pogg. Ann. Bd. 51, S. 510). — Persoz (Ann. de Chim. et de Phys. T. 60, p. 119). — Brooke (Phil. Mag. Vol. 12, p. 406.) — Johnston (Phil. Mag. Vol. 12, p. 325 und 480; Vol. 13, p. 405). — Graf F. Schaffgotsch (Pogg. Ann. Bd. 48, S. 335). — H. Kopp (Pogg. Ann. Bd. 53, S. 446). — Hankel (Pogg. Ann. Bd. 55, S. 479). — Frankenheim (Erdm. Journ. f. prkt. Chem. Bd. 26, S. 257 und S. 263). — Wallmark (Erdm. Journ. f. prkt. Chem. Bd. 31, S. 169). — Nicklès (Comptes rend. T. 27, p. 611). — Pasteur (Comptes rend. T. 28, p. 477). — G. Rose (Pogg. Ann. Bd. 76, S. 75; Bd. 77, S. 143). —

$NaCy$, — $(KCy + AgCy)$, — NH_4Cy (Gay-Lussac), — $NiAs$ (Arseniknickel), — $Co, NiAs$ (Speiſskobalt).

d) Co_2As_3 (Tesseralkies; Wöhler, Scheerer).

e) Cu_2O, — Cu_2S,[1] — Cu_2Cl. (Rothkupfererz und Kupferglaserz: octaëdrisch; Halbchlorkupfer: tetraëdrisch).

f) AsO_3, — SbO_3 (Wöhler), — Co_2S_3 (Kobaltkies).

g) $MgO.Al_2O_3$ (Spinell), — $MgO, FeO.Al_2O_3$ (Pleonast), — MgO Fe_2O_3 (Chlorospinell), — $ZnO.Al_2O_3$ (Gahnit), — $ZnO.Fe_2O_3$ (Franklinit), — $FeO.Fe_2O_3$ (Magneteisen), — $FeO.Cr_2O_3$ (Chromeisen). (Abich.)

h) $BaO.NO_5$, — $SrO.NO_5$, — $PbO.NO_5$ (Berzelius).

i) $KCl.PtCl_2$, — $KCl.IrCl_2$, — $KCl.OsCl_2$, — $NH_4Cl.PtCl_2$, — $NH_4Cl.IrCl_2$ (Berzelius).

k) $NH_4O.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$, — $NH_4O.SO_3 + Cr_2O_3.3SO_3 + 24HO$, — $NH_4O.SO_3 + Mn_2O_3.3SO_3 + 24HO$, — $NH_4O.SO_3 + Fe_2O_3.3SO_3 + 24HO$, — $KO.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$, — $KO.SO_3 + Cr_2O_3.3SO_3 + 24HO$, — $KO.SO_3 + Mn_2O_3.3SO_3 + 24HO$, — $KO.SO_3 + Fe_2O_3.3SO_3 + 24HO$, — $NaO.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$ (Mitscherlich). — $LO.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$ (Kralovanszky).

l) $3CaO.SiO_3 + Al_2O_3.SiO_3$, — $3Mg.SiO_3 + Al_2O_3.SiO_3$, — $FeO.SiO_3 + Al_2O_3.SiO_3$, — $3MnO.SiO_3 + Al_2O_3.SiO_3$, — $3CaO.SiO_3 + Fe_2O_3.SiO_3$ (Granaten; Graf Trolle-Wachtmeister). — $3CaO.SiO_3 + Cr_2O_3.SiO_3$ (Chromgranat; Komonen).

m) $3KO.2SiO_3 + 3(Al_2O_3.2SiO_3)$ (Leucit).

n) $3NaO.2SiO_3 + 3(Al_2O_3.2SiO_3) + 6HO$ (Analcim).

Gruppe 2. (Hemiëdrische Gestalten.)

a) $CoAs + CoS_2$ (Kobaltglanz), — $NiAs + NiS_2$ (Nickelglanz), — $NiSb + NiS_2$ (Nickel-Antimonglanz).

b) FeS_2 (Schwefelkies)[2].

Tetragonales-System.

Gruppe 3.

$CaO.WO_3$ (Tungstein), — $PbO.WO_3$ (Scheelbleierz), — $PbO.MoO_3$ (Gelbbleierz) (Levy), — $PbO.CrO_3$ (Johnston).

Gruppe 4.

$NiO.SO_3 + 7HO$, — $NiO.SeO_3 + 7HO$, — $ZnO.SeO_3 + 7HO$ (Mitscherlich).

Gruppe 5.

$KO.PO_5 + 2HO$, — $KO.AsO_5 + 2HO$, — $NH_4O.PO_5 + 2HO$, — $NH_4O.AsO_5 + 2HO$ (Mitscherlich).

[1]) Nach G. Rose durch Schmelzung des hexagonalen Halbschwefelkupfers (Kupferglaserz).

[2]) G. Rose (Pogg. Ann. Bd. 76, S. 75) hat neuerlich gezeigt, dass die Isomorphie des Kobaltglanzes und Schwefelkieses keine vollkommne ist. Ein Gleiches findet, nach ihm, in Bezug auf die von einigen Mineralogen angenommene Isomorphie des Speerkieses, FeS_2, Arsenikeisens, $FeAs$ und Arsenikkieses, $FeS_2 + FeAs$, statt.

Gruppe 6.

$(2NH_3 + AgO).SO_3$, — $(2NH_3 + AgO).SeO_3$, — $(2NH_3 + AgO).CrO_3$ (Mitscherlich).

Gruppe 7.

$3CuO.PO_5 + 2(3U_2O_3.PO_5) + 24HO$ (Kupfer-Uranit), — $3CaO.PO_5 + 2(3U_2O_3.PO_5) + 24HO$ (Kalk-Uranit).

Gruppe 8.

a) Mn_2O_3 (Braunit) (v. Kobell).
b) $Cu_2S.Fe_2S_3$ (Kupferkies).

Gruppe 9.

TiO_2 (Rutil), — SnO_2 (Zinnstein).

Rhombisches-System.

Gruppe 10.

Schwefel, — Jod (?)

Gruppe 11.

AsO_3, — SbO_3. (Wöhler).

Gruppe 12.

a) $CaO.CO_2$ (Arragonit), — $BaO.CO_2$ (Witherit), — $SrO.CO_2$ (Strontianit), — $PbO.CO_2$ (Weifsbleierz), — $FeO.CO_2$ (Junkerit; Dufrénoy).
b) $KO.NO_5$
c) $(Cu_2S + 2PS).SbS_3$ (Bournonit; G. Rose, Berlin. Monats-Ber. 1849, 13—16).

Gruppe 13.

a) $BaO.SO_3$ (Schwerspath), — $SrO.SO_3$ (Cölestin), — $PbO.SO_3$ (Bleivitriol) (Mitscherlich).
b) $KO.ClO_7$, — $KO.Mn_2O_7$, — $NH_4O.ClO_7$, — $NH_4O.Mn_2O_7$ (Mitscherlich).

Gruppe 14.

a) $NaO.SO_3$, — $NaO.SeO_3$, — $AgO.SO_3$, — $AgO.SeO_3$ (Mitscherlich).
b) $BaO.Mn_2O_7$ (Mitscherlich).

Gruppe 15.

a) $KO.SO_3$, — $KO.SeO_3$, — $KO.CrO_3$, — $KO.MnO_3$ (Mitscherlich).
b) $NH_4O.SO_3 + HO$ (Mitscherlich).

Gruppe 16.

a) $MgO.SO_3 + 7HO$, — $ZnO.SO_3 + 7HO$, — $NiO.SO_3 + 7HO$, — $MgO.SeO_3 + 7HO$, — $ZnO.SeO_3 + 7HO$ (Mitscherlich).
b) SbS_3 (v. Kobell), — AsS_3.

Gruppe 17.

$NaO.PO_5 + 4HO$, — $NaO.AsO_5 + 4HO$ (Mitscherlich).

Monoklinoëdrisches-System.

Gruppe 18.

a) Schwefel.
b) $KO.2SO_3 + HO$, — $KO.2SeO_3 + HO$ (Mitscherlich).

Gruppe 19.

$CaO.SO_3 + 2HO$, — $CaO.SeO_3 + 2HO$ (Mitscherlich), — $FeO.SO_3 + 2HO$ (Graham).

Gruppe 20.

$MgO.SO_3 + 7HO$, — $ZnO.SO_3 + 7HO$, — $CoO.SO_3 + 7HO$, — $NiO.SO_3 + 7HO$, — $FeO.SO_3 + 7HO$, — $MgO.SeO_3 + 7HO$, — $CoO.SeO_3 + 7HO$ (Mitscherlich).

Gruppe 21.

$FeO.SO_3 + 6HO$, — $CoO.SO_3 + 6HO$, — $MnO.SO_3 + 6HO$, — $CoO.SeO_3 + 6HO$ (Mitscherlich).

Gruppe 22.

$MgO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$, — $MgO.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 6HO$, — $CaO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$, — $NiO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$, — $NiO.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 6HO$, — $CoO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$, — $CoO.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 6HO$, — $FeO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$, — $FeO.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 6HO$, — $MnO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$, — $MnO.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 6HO$, — $ZnO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$, — $ZnO.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 6HO$, — $CuO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$, — $CuO.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 6HO$ (Mitscherlich).

Gruppe 23.

$NaO.SO_3 + 10HO$, — $NaO.SeO_3 + 10HO$, — $NaO.CrO_3 + 10HO$ (Mitscherlich).

Gruppe 24.

$2NH_4O.PO_5 + HO$, — $2NH_4O.AsO_5 + HO$ (Mitscherlich).

Gruppe 25.

$2NaO.PO_5 + 25HO$, — $2NaO.AsO_5 + 25HO$ (Mitscherlich).

Gruppe 26.

a) $NaO.2BO_3 + 10HO$ (Borax).
b) $3(CaO,MgO).2SiO_3$ (Augit).

Triklinoëdrisches-System.

Gruppe 27.

$MnO.SO_3 + 4HO$, — $MnO.SeO_3 + 4HO$, — $ZnO.SeO_3 + 4HO$, — $CoO.SeO_3 + 4HO$ (Mitscherlich).

Gruppe 28.

$CuO.SO_3 + 5HO$, — $CuO.SeO_3 + 5HO$, — $MnO.SeO_3 + 5HO$ (Mitscherlich)

Hexagonales-System.

Gruppe 29.

Arsenik, — Antimon, — Tellur (Breithaupt), — Osmium, — Iridium, — Palladium, — Wismuth (G. Rose).

Gruppe 30.

a) $CaO.CO_2$ (Kalkspath), — $MgO.CO_2$ (Talkspath), — $CaO.CO_2$

$+ MgO.CO_2$ (Dolomit), — $MnO.CO_2$ (Manganspath), $ZnO.CO_2$ (Zinkspath), — $FeO.CO_2$ (Spatheisenstein).

b) $NaO.NO_5$, — $KO.NO_5$. (Frankenheim).

c) $3AgS.SbS_3$, — $3AgS.AsS_3$ (dunkles und lichtes Rothgültigerz).

Gruppe 31.

Al_2O_3, — Fe_2O_3, — Cr_2O_3, — Ti_2O_3 (?) (H. Rose[1]), Schéerer[2], in Bezug auf Ti_2O_3).

Gruppe 32.

$SrO.S_2O_5 + 4HO$, — $CaO.S_2O_5 + 4HO$, — $PbO.S_2O_5 + 4HO$ (Heeren).

Gruppe 33.

$CaCl + 3(3CaO.PO_5)$ (Apatit), — $PbCl + 3(3PbO.PO_5)$ (Grünbleierz), — $PbCl + 3(3PbO.AsO_5)$ (Grünbleierz.)

Einfache oder zusammengesetzte Körper, welche in dieser Zusammenstellung an mehr als einem Orte vorkommen, sind dimorph oder auch trimorph. — Jeder Gruppe isomorpher Körper des tetragonalen, rhombischen, monoklinoëdrischen und triklinoëdrischen Systems entspricht eine besondere Pyramide nebst Säule (Prisma) und jeder Gruppe des hexagonalen Systems ein besonderes Rhomboëder.

Eine mathematisch genaue Uebereinstimmung der Krystallgestalten zweier chemisch verschiedener Stoffe kommt vielleicht nur bei Körpern vor, deren Formen dem Tesseral-Systeme angehören. Die nach andern Systemen krystallisirten Körper einer und derselben Gruppe zeigen meist kleine Verschiedenheiten in den entsprechenden Krystallwinkeln. So z. B. sind die Endkantenwinkel der Rhomboëder des Kalkspathes ($CaO.CO_2$), Manganspathes ($MnO.CO_2$) und der anderen gleichgestalteten Späthe (Tab. I, Gruppe 30, a) keinesweges identisch, wie folgende Uebersicht zeigt:

		Endkantenwinkel.
Kalkspath	$= CaO.CO_2$	105° 5′
Dolomit	$= CaO.CO_2 + MgO.CO_2$	106° 15′
Manganspath	$= MnO.CO_2$	106° 51′
Eisenspath	$= FeO.CO_2$	107° 0′
Talkspath	$= MgO.CO_2$	107° 25′
Zinkspath	$= ZnO.CO_2$	107° 40′.

Beim Arragonit und den damit isomorphen Carbonaten (Tab. I, Gruppe 12, a) finden folgende Winkelverhältnisse statt. V bezeichnet den Winkel des vertikalen Haupt-Prismas und H den Winkel eines horizontalen Prismas, welches dachförmig auf die spitzen Seitenkanten des ersteren aufgesetzt ist.

		V.	H.
Witherit	$= BaO.CO_2$	118° 30′ . .	106° 50′
Strontianit	$= SrO.CO_2$	117° 16′ . .	108° 12′
Weifsbleierz	$= PbO.CO_2$	117° 14′ . .	108° 13′
Arragonit	$= CaO.CO_2$	116° 16′ . .	108° 27′

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXII., S. 119.
[2]) Ebendaselbst Bd. LXIV., S. 489.

Eine so nahe Uebereinstimmung der entsprechenden Krystallwinkel, wie beim Strontianit und Weifsbleierz, dürfte sich nur bei sehr wenigen der nicht tesseralen Körper nachweisen lassen.

Aber auch nicht alle in homoëdrischen Gestalten des Tesseral-Systems auftretende Stoffe (Tabelle I, Gruppe 1) besitzen vollkommene Gleichheit der Krystallform. Abgesehen davon, dass einige derselben geneigt sind, vorzugsweise in Octaëdern, andere in Würfeln, noch andere in Rhombendodekaëdern u. s. w. zu krystallisiren — was wohl, da alle diese Gestalten aus einander abgeleitet werden können und als Combinationsflächen der herrschenden Gestalt aufzutreten pflegen, keinen sehr wesentlichen Unterschied bedingt —, so ist doch zur genauen Beurtheilung der Isomorphie nicht blofs die äufsere Form, sondern auch die innere, d. h. die Spaltbarkeit (gegenseitige Richtung der Blätterdurchgänge) zu berücksichtigen. Nun spaltet aber z. B. die Zinkblende, ZnS, nach den Flächen des Rhombendodekaëders, während der Bleiglanz, PbS, nach den Würfelflächen spaltet. Der Flussspath, CaF, ist spaltbar nach den Flächen des Octaëders, das Steinsalz, NaGl, nach den Würfelflächen. Solche Körper können also, trotz ihrer gleichen stöchiometrischen Constitution und ihrer übereinstimmenden äufseren Krystallgestalt, nicht als vollkommen isomorph betrachtet werden; wenigstens nicht in dem Grade wie z. B. NaGl und KGl.

Am strengsten, aber jedenfalls am richtigsten, wird der Begriff der Isomorphie gefasst, wenn man darunter eine vollkommen gleiche Gruppirung einer gleichen Anzahl gleich grofser Atome versteht. Aus diesem Gesichtspunkte werden weiter unten Betrachtungen über die Isomorphie angestellt werden. Einstweilen mag uns der weniger strenge, sich hauptsächlich auf gleiche oder doch annähernd gleiche Krystallform beziehende Begriff der Isomorphie genügen.

Aus der gleichen Krystallform von Verbindungen lässt sich häufig auf die Isomorphie gewisser ihrer Bestandtheile schliefsen. Ist eine Verbindung a + b + c gleichkrystallisirt mit einer anderen a + b + d, so ergiebt sich daraus die Isomorphie von c und d. Nach Tab. I, Gruppe 1, i sind KGl . PtGl_2 und KGl . IrGl_2 isomorph, also müssen es auch Pt und Ir seyn. Auf solche Weise lässt sich aus den in Tab. I. zusammengestellten Daten die Isomorphie verschiedener einfacher und oxydirter Körper herleiten. Diese so wie andere, deren gleiche Krystallform direct erwiesen ist, sind in Tab. II. in Gruppen zusammengestellt.

Tabelle II.

Erste Gruppe.

(Tesserale Metalle und Metalloide)

Kohlenstoff (Diamant), Phosphor, Kalium, Natrium, Titan, Kadmium, Blei, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Platin, Palladium, Iridium, Zinn, Zink, (Tab. I, Gruppe 1, a) — Mangan, Calcium, Lithium, Ammonium, Nickel, Kobalt, (1, b und 1, c) — Osmium, (1, i).

Zweite Gruppe.

(Hexagonale Metalle.)

Arsenik, Antimon, Tellur, Osmium, Iridium, Palladium, Wismuth, (29)[1]).

Dritte Gruppe.

S, Se, (1, b) — Cl, I, Br, F, Cy, As? (1, c) — O (1, e).

Vierte Gruppe.

KO, NaO, NH_4O, LO, (1, k; 5; 13, b; 22; 31, b) — NaO, AgO (14, a).

Fünfte Gruppe.

BaO, SrO, CaO, PbO, (1, h; 3; 12; 13, a; 33; 34) — CaO, MgO, FeO, MnO, (1, l; 19; 31, a).

Sechste Gruppe.

MgO, MnO, ZnO, FeO, CoO, NiO, (1, g; 4; 16; 20; 21; 22; 27) — MnO, CuO, (28) — CuO, CaO, (7).

Siebente Gruppe.

Al_2O_3, Fe_2O_3, Mn_2O_3, Cr_2O_3, (1, g; 1, k) — Ti_2O_3? (32).

Achte Gruppe.

SbO_3, AsO_3, (1, f; 11).

Neunte Gruppe.

TiO_2, SnO_2, (9).

Zehnte Gruppe.

WO_3, MoO_3, CrO_3, (3).

Elfte Gruppe.

SO_3, SeO_3, CrO_3, MnO_3, (4; 6; 14; 15; 16; 18, b; 19; 21; 23; 27; 28).

Zwölfte Gruppe.

PO_5, AsO_5, (5; 17; 24; 25; 34).

Dreizehnte Gruppe.

ClO_7, Mn_2O_7, (13, b).

Die Isomorphie der meisten der in vorstehender Tabelle gruppenweise zusammengestellten Körper[2]) wird in ihrer vollsten Bedeutung da-

[1]) Nach G. Rose (Pogg. Ann. Bd. LXXVII, S. 143) beträgt der Endkantenwinkel des Rhomboëders beim

Osmium . . .	84° 52′	Antimon . . .	87° 35′
Iridium	84° 52′	Wismuth . . .	87° 40′
Arsenik	85° 40′	Palladium . . .	unbestimmt.
Tellur	86° 57′		

[2]) Unter den Metallen und Metalloiden der ersten Gruppe, Tab. II, befinden sich viele, welche sich — trotz ihrer gleichen Krystallform im unverbundenen Zustande — in ihren entsprechenden Verbindungen nicht isomorph zeigen. Die Verbindungen des Kohlenstoffs, Phosphors, Kaliums, Titans, Kadmiums, Bleis, Eisens, Goldes und Platins lassen keinerlei Aehnlichkeit wahrnehmen. Sie liefern also einen deutlichen Beweis, dass nicht alle gleichkrystallisirten Stoffe als wirklich isomorphe gelten können. Auch die Körper der zweiten Gruppe geben einige Beläge für diese Thatsache ab.

durch ausgesprochen, dass Körper derselben Gruppe einander theilweise zu ersetzen vermögen, d. h. dass mehrere von ihnen in einem und demselben Krystall-Individuum zugleich auftreten können, ohne dass die Krystallform dadurch eine wesentlich andere wird, als wenn nur einer dieser Körper in die Verbindung eingegangen ist. Hiervon einige Beispiele zur Erläuterung. In einem Alaune, dessen chemische Zusammensetzung sich durch die allgemeine Formel:

$$RO.SO_3 + R_2O_3.3SO_3 + 24HO$$

ausdrücken lässt, kann das Glied RO theilweise aus KO, NaO und NH_4O bestehen, das Glied R_2O_3 theilweise aus Al_2O_3, Fe_2O_3, Mn_2O_3 und Cr_2O_3, ohne dass sich die Krystallform eines so zusammengesetzten Alauns sich von der eines gewöhnlichen Kali-Thonerde-Alauns

$$= KO.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$$

verschieden zeigt. Ein ähnliches Beispiel liefern die Granaten, deren allgemeine Formel

$$= 3RO.SiO_3 + R_2O_3.SiO_3$$

gesetzt werden kann. Hier kann das Glied RO die Basen MgO, MnO, FeO und CaO, das Glied R_2O_3 die Basen Al_2O_3 Fe_2O_3 und Cr_2O_3 umfassen. Bei dem Kupferhüttenprocesse im Mansfeldischen wird (durch Auslaugen des gerösteten Kupfersteins) ein Vitriol von der Zusammensetzung.

$$RO.SO_3 + 7HO$$

gewonnen, welcher die Krystallform des Eisenvitriols besitzt und, nach Rammelsberg, im Gliede RO die Basen CuO, FeO, CoO, MnO, ZnO und MgO enthält. Sowohl die künstlich dargestellten Verbindungen, als auch die Mineralien liefern überaus zahlreiche Beispiele einer solchen theilweisen Vertretung, welche das untrüglichste Kennzeichen der wahren Isomorphie abgiebt. Nur in selteneren Fällen finden sich Mineralien, welche ganz frei von chemisch eingemischten isomorphen Bestandtheilen sind. Die Zusammensetzung der Spinelle ist nicht so einfach, wie sie in Tab. I., Gr. 1, g. angegeben wurde, sondern die Isomorphie von einerseits MgO, FeO, MnO und ZnO und andererseits von Al_2O_3 und Fe_2O_3 macht sich bei ihnen oftmals geltend. Erst durch das Gesetz des Isomorphismus ist es möglich geworden für eine grofse Anzahl von Mineralien und künstlich hervorgebrachten Verbindungen chemische Formeln aufzustellen und eine nahe Verwandtschaft zwischen anscheinend sehr verschiedenartigen Körpern nachzuweisen.

Die gedachte theilweise Vertretung hat man sich so zu denken, dass Verbindungen von gleicher Krystallform, wie z. B.

$$3MgO.SiO_3 + Al_2O_3.SiO_3$$
$$3FeO.SiO_3 + Al_2O_3.SiO_3$$
$$3CaO.SiO_3 + Al_2O_3.SiO_3$$
$$3CaO.SiO_3 + Fe_2O_3.SiO_3$$
$$3MnO.SiO_3 + Fe_2O_3.SiO_3$$

sich gleichförmig mit einander mischen und gemeinschaftlich krystallisiren. Ob eine derartige Mischung durchaus gleichförmig ist, d. h. ob — um bei diesem Beispiele zu bleiben — jeder Theil eines aus

$$3(MgO, FeO, CaO, MnO).SiO_3 + Al_2O_3, Fe_2O_3.SiO_3$$

bestehenden Granatkrystalles völlig gleiche relative Mengen von den verschiedenen Basen enthält, dürfte bisher nicht mit Sicherheit ermittelt seyn. Jedenfalls ist es zu bezweifeln, dass eine durchaus gleichförmige Mischung in allen Fällen stattfindet. Bei manchen Krystallen von beträchtlicher Gröfse, wie z. B. bei grofsen Glimmertafeln, deutet zuweilen

schon die Färbung darauf hin, dass der färbende Bestandtheil nicht vollkommen gleichförmig vertheilt ist. —

Das Gesetz des Isomorphismus ist nicht ohne Ausnahmen. Zwei Stoffe, welche sich in einer Reihe von Verbindungen isomorph zeigen, sind es in einer anderen Reihe von Verbindungen nicht. So z. B. treten Kali und Natron zuweilen isomorph, zuweilen nicht isomorph auf. Ein Gleiches ist der Fall mit Kalkerde und Natron, Kali und Talkerde, Eisenoxydul und Kupferoxyd etc. Die Ursache hiervon scheint eine Dimorphie, mitunter vielleicht selbst eine Trimorphie dieser Stoffe zu seyn, und die Annahme einer der möglichen zwei oder drei Krystallformen auf verschiedenen Umständen (auf den anderen Bestandtheilen der Verbindung, Temperatur etc.) zu beruhen.

Unterwirft man die in der Tabelle I. zusammengestellten Formeln gleich krystallisirter Körper einer näheren Betrachtung, so findet man, dass die Isomorphie dieser Körper sich in vielen Fällen durch ihre gleiche atomistische Constitution erklären lässt. Dies gilt von allen Stoffen einer und derselben Reihe. Es lässt sich z. B. die atomistische Constitution aller der Reihe 1, b. angehörigen Körper ausdrücken durch die allgemeine Formel RX (worin R = dem elektropositiven, X = dem elektronegativen Bestandtheil), der zur Reihe 1, c. gehörigen durch RX_2, der zur Reihe 1, g. gehörigen durch $RO.X_2O_3$ etc. In einer nicht unbeträchtlichen Anzahl von Fällen aber findet eine mehr oder weniger vollkommene Isomorphie (gleiche Krystallform) bei ungleicher atomistischer Constitution statt; nämlich bei allen Gruppen (Tab. I.), welche in die durch a, b, c. . . bezeichneten Unterabtheilungen zerfallen. In dem Folgenden sind die allgemeinen Formeln einiger der wichtigsten dieser Unterabtheilungen zusammengestellt.

Tabelle III.

Allgemeine Symbole der atomistischen Constitution.

Gruppe 1.

a)	R	Gleiche Krystallform (Tesseral).
b)	RX	
c)	RX_2	
d)	RX_3	
e)	R_2X und R_2X_2	
f)	R_2X_3	
g) $RO.X_2O_3$	$= RX_2O_4$	
h) $RO.X_2O_5$	$= RX_2O_6$	
i) $RX_2.RX_4$	$= R_2X_6$	
k) $RO.XO_3 + R_2O_3.3XO_3 + 24HO$	$= R_3X_4O_{16} + 24HO$	
l) $3RO.XO_3 + R_2O_3.XO_3$	$= R_5X_2O_{12}$	

Gruppe 12 und 30.

a) $RO.XO_2$	$= RXO_3$	Gleiche Krystallform.
b) $RO.X_2O_5$	$= RX_2O_6$	(Rhombisch u. hexagonal)

Gruppe 13 und 14.

a) $RO.XO_3$	$= RXO_4$	Gleiche Krystallform.
b) $RO.X_2O_7$	$= RX_2O_8$	(Rhombisch.)

Ein Blick auf diese Beispiele genügt, um die Ueberzeugung zu erlangen, dass die Gesetze, welche den Isomorphismus beherrschen, noch keineswegs alle entwickelt sind. Für einzelne der fraglichen Fälle hat man zwar Erklärungsweisen ausfindig zu machen gesucht, allein dieselben vermögen nicht ein allgemeines Licht zu verbreiten. In dem Folgenden sind einige dieser speciellen Erklärungsarten angeführt.

$RO.XO_2$ ist isomorph mit $RO.X_2O_5$, d. h. gewisse Carbonate sind isomorph mit gewissen salpetersauren Salzen (Tab. I., Gruppe 12 u. 30). Die Formeln $RO.XO_2$ und $RO.X_2O_5$ können ausgedrückt werden durch die Symbole RXO_3 und RX_2O_6.

Nun kann man setzen:

$$2(RO.XO_2) = R_2X_2O_6$$
$$RO.X_2O_5 = RX_2O_6.$$

Die Isomorphie würde also unter der Voraussetzung nachgewiesen seyn, dass R_2 isomorph mit R, nämlich Pb_2, Ba_2, Sr_2, Ca_2, Mg_2, Fe_2, Mn_2 und Zn_2 isomorph mit K und Na ist[1]).

$RO.XO_3$ ist isomorph mit $RO.X_2O_7$, d. h. gewisse Sulphate sind isomorph mit gewissen überchlorsauren und übermangansauren Salzen (Tab. I., Gruppe 13 und 14). Auch hier kann man setzen:

$$2(RO.XO_3) = R_2X_2O_8$$
$$RO.X_2O_7 = RX_2O_8.$$

Also auch hier ist die Nachweisung der Isomorphie an die Bedingung geknüpft, dass R_2 isomorph mit R, nämlich einmal (Gruppe 13) Pb_2, Ba_2 und Sr_2 isomorph mit K und NH_4, und das andere Mal (Gruppe 14) Na_2 und Ag_2 isomorph mit Ba ist.

Es ist ferner bekannt, dass $PbO.NO_5$ und $PbO.NO_3 + HO$ gleiche Krystallform besitzen[2]). Nun ist

$$PbO.NO_5 = PbNO_6 = PbNO_5O$$
$$PbO.NO_3 + HO = PbNO_5H = PbNO_5H.$$

Man wird folglich zur Annahme geführt, dass für diesen Fall H isomorph mit O ist. — Ein Mehreres über Fälle, in welchen Isomorphie (gleiche Krystallform) bei ungleicher atomistischer Constitution stattfindet, ist in dem folgenden Artikel (Isomorphismus, polymerer) nachzusehen. —

In neuerer Zeit haben Kopp und Schröder die Lehre vom Isomorphismus mit der wichtigen Thatsache bereichert, dass, aufser der stöchiometrischen Formel und der Krystallform, auch das Atomvolum (Aequivalentvolum, specifisches Volum) und die Atomzahl (L. Gmelin) eine sehr wesentliche Rolle bei der Isomorphie der Stoffe spielen. Unter Atomvolum ist die relative Gröfse der Atome verschiedenartiger Stoffe, und unter Atomzahl die relative Anzahl der Atome verschiedenartiger Substanzen in einem gleichen Raume zu verstehen. Durch Einführung dieser beiden neuen Elemente sind wir in den Stand gesetzt, die Isomorphie, wenn auch nicht in ihrem innersten Wesen zu erfassen, doch jedenfalls klarer zu durchschauen, als dies früher möglich war.

Versuchen wir, uns den inneren Bau (die Molecular-Structur) zweier in strengster Bedeutung des Wortes isomorpher Stoffe im Sinne der — allerdings hypothetischen — atomistischen Theorie zur

[1]) Graf Schaffgotsch in Pogg. Annal. Bd. XLVIII. S. 335.

[2]) Nicklès in Journ. für pract. Chem., Bd. XLV., S. 374.

Anschauung zu bringen, so sind wir genöthigt, uns dabei folgende Bedingungen erfüllt zu denken.

1) Gleiche stöchiometrische Formel.
2) Gleiche Gruppirung der Atome.
3) Gleiche Gröſse der Atome, d. h. gleiches Atomvolum.
4) Gleiche Menge der Atome innerhalb eines gegebenen Raumes, d. h. gleiche Atomzahl.

Es könnte den Anschein haben, als ob die beiden ersten dieser Bedingungen bereits den strengeren Begriff der Isomorphie in sich schlössen. So ist es aber in der That nicht, denn man kann sich zwei Stoffe von gleicher stöchiometrischer Formel und gleicher Atomgruppirung vorstellen, deren Atome von verschiedener Gröſse sind. Ein Atom des einen dieser Körper wird nicht durch ein Atom des anderen vertreten werden können.

Nimmt man an, dass die (als Kugeln gedachten) Atome einander unmittelbar berühren, oder versteht man unter Atom nicht bloſs das starre Atom (den Atomkern), sondern rechnet man zur Gröſse — oder vielmehr zum Radius — eines wirklichen Atoms die Hälfte seines Abstandes vom nächsten Atom hinzu, so ist klar, dass der Begriff des gleichen Atomvolums den der gleichen Atomzahl in sich schlieſst, vorausgesetzt, dass gleiche Gruppirung der Atome stattfindet[1]). Solchergestalt werden also die Bedingungen 3 und 4 identisch. Wir wollen uns daher nur an eine derselben, und zwar an die des gleichen Atomvolums halten.

Da wir nicht im Stande sind, unsere Beobachtungen an den einzelnen Atomen selbst vorzunehmen, um dadurch die Isomorphie von Körpern auf directem Wege nachzuweisen, so muss die Frage entstehen: durch welche an der Masse eines Körpers vorzunehmende Beobachtungen kann man dahin gelangen, seine wirkliche Isomorphie mit anderen Körpern darzuthun? Mit anderen Worten: lässt es sich nicht aus der chemischen und physikalischen Beschaffenheit zweier Substanzen erkennen, dass dieselben, auſser gleicher stöchiometrischer Formel, auch gleiche Atomgruppirung und gleiches Atomvolum besitzen?

Die gleiche Gruppirung der Atome wird oftmals schon durch die gleiche stöchiometrische Formel angedeutet, erhält aber — so weit wir einzusehen vermögen — ihre volle Bestätigung durch die gleiche Krystallform.

Zur Erkennung des gleichen Atomvolums gelangen wir, wie sogleich gezeigt werden soll, durch Ermittelung der Atomgewichte und specifischen Gewichte der betreffenden Körper. Es ist nämlich leicht einzusehen, dass sich — bei Festhaltung unserer ausgesprochenen Ansicht über die Molecular-Structur — die Atomgewichte bei Substanzen von gleicher Atomgruppirung verhalten müssen wie die Producte aus den specif. Gewichten mit den Atomvolumen; denn ein Atom wird desto mehr wiegen, je gröſser das specifische Gewicht seiner Materie und je gröſser sein Volumen ist. Setzt man daher die specif. Gewichte zweier Substanzen $= s$ und s', ihre Atomgewichte $= a$ und a', und ihre Atomvolumen $= v$ und v', so muss sich verhalten

[1]) Gleich groſse Kugeln können auf verschiedene Art symmetrisch zusammengeschichtet werden. Je nach ihrer Gruppirungsart lässt sich eine gröſsere oder geringere Anzahl in denselben Raum bringen. Die Erfahrung lehrt jedoch, dass die specifischen Gewichte dimorpher Substanzen mitunter nur wenig von einander verschieden sind.

$$a : a' = s\varrho : s'\varrho'$$

woraus sich ergiebt $\dfrac{a}{s} : \dfrac{a'}{s'} = \varrho : \varrho'$

Für den Fall, dass die Atomvolumen einander gleich sind, nämlich $\varrho = \varrho'$, wird $\dfrac{a}{s} = \dfrac{a'}{s'}$. Diese Quotienten aus dem specif. Gewichte in das Atomgewicht wollen wir mit der Bennenung chemische Gewichtsquotienten belegen. Das gleiche Atomvolum bei Substanzen von gleicher Atomgruppirung wird folglich durch die Gleichheit ihrer chemischen Gewichtsquotienten erkannt [1]).

Somit erscheint unsere Aufgabe als gelöst. Die Bedingungen für die vollkommene Isomorphie zweier oder mehrerer Körper sind:

1) Gleiche stöchiometrische Formel.
2) Gleiche Krystallform.
3) Gleiches Atomvolum, d. h. gleiche chemische Gewichtsquotienten.

Nur Körper, welche allen diesen drei Anforderungen zugleich genügen, können als isomorph im engeren Sinne betrachtet werden. Durch gleiche Krystallform allein, ja selbst in Verbindung mit gleicher stöchiometrischer Formel wird noch keine wirkliche Isomorphie bedingt. Denkt man sich alle möglichen Fälle, welche in Bezug auf gleiche und ungleiche Krystallform, stöchiometrische Formel und chemische Gewichtsquotienten bei verschiedenen Körpern vorkommen können, so findet man, dass es acht solcher Fälle giebt. Diese sind in der folgenden Uebersicht näher bezeichnet.

	Krystall-Form.	Stöchiometr. Formel.	Atom-Volum.		
a)	gleich	— gleich	— gleich	— Isomorphe K. im engeren Sinne. — Isotome K.	Isomorphe K. im weiteren Sinne.
b)	gleich	— gleich	— ungleich	Homöomorphe K.	
c)	gleich	— ungleich	— gleich		
d)	gleich	— ungleich	— ungleich		

[1]) Zu dem umgekehrten Quotienten dieser Art wird man geführt, wenn man, anstatt vom Atomvolum, von der — in unserer Beziehung gleichbedeutenden — Atomzahl ausgeht. Die specifischen Gewichte verschiedener Körper von gleicher Atomgruppirung müssen in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie die Producte aus ihren Atomgewichten mit den Atomzahlen; denn das specifische Gewicht eines Körpers nimmt in gleichem Verhältnisse zu mit dem Gewichte seiner Atome und der Menge, welche von letzteren innerhalb eines gegebenen Raumes vorhanden ist. Man hat also, wenn z = Atomzahl,

$$s : s' = az : a'z'$$
$$\frac{s}{a} : \frac{s'}{a'} = z : z'.$$

Die Bedingung der gleichen Atomzahl ist also $\dfrac{s}{a} = \dfrac{s'}{a'}$. Natürlich kann man sich, bei der Ermittelung der Isomorphie, sowohl dieses, wie des oben angeführten Quotienten bedienen. Die Beziehung beider zu einander wird ausgedrückt durch $v = \dfrac{1}{z}$ und $z = \dfrac{1}{v}$.

e) ungleich — gleich — gleich
f) ungleich — gleich — ungleich } Heteromorphe K.
g) ungleich — ungleich — gleich
h) ungleich — ungleich — ungleich — Anisomorphe K. im engeren Sinne. — Anisotome K. } Aniso-morphe K. im weiteren Sinne.

Es würde in mehrfacher Hinsicht von Interesse seyn, bei einer gröfseren Anzahl krystallisirter Substanzen mit Genauigkeit zu ermitteln, in welche dieser acht Classen dieselben gehören. Zu dieser Ermittelung sind, wie aus den drei Bedingungen für die Isomorphie hervorgeht, folgende Elemente erforderlich: 1) die stöchiometrische Formel, 2) die Krystallform, 3) das Atomgewicht und 4) das specifische Gewicht. Leider sind diese Elemente bei einer verhältnissmäfsig nur geringen Anzahl von Körpern genau bekannt, selten wenigstens alle vier zugleich. Besonders der scharfen Bestimmung des specifischen Gewichtes treten oftmals viele Schwierigkeiten entgegen; bei den meisten Körpern kennt man dasselbe nur mehr oder weniger annähernd. Auch an der Kenntniss der Krystallformen fehlt es sehr; die der organischen Substanzen bieten der Untersuchung noch ein weites, gewiss sehr fruchtbares Feld. Es lassen sich daher nur wenige der für den gedachten Zweck nothwendigen Bestimmungen mit wünschenswerther Schärfe ausführen. Als Beispiele mögen die in folgender Tabelle nach den erwähnten Elementen geordneten Körper dienen. Die für dieselben angegebenen Atomvolume sind die Quotienten ihrer specifischen Gewichte in die Atomgewichte $= \frac{a}{s}$. Rechts neben diesen Atomvolum-Werthen befinden sich kleinere, welche die verschiedenen Atomvolume als Multipla vom Atomvolum des Kohlenstoffs (Diamants) darstellen. Die Zahlen der letzten Spalte, mit der Ueberschrift »Theoretisch«, zeigen, wie grofs die unter $\frac{a}{s}$ angeführten Werthe genau genommen seyn müssten, wenn man sie als solche Multipla betrachtet.

Tabelle IV.

		Atomvolum. $\frac{a}{s}$	Atomvolum. 22=1	Atomvolum. Theoretisch.
I. Körper mit dem stöchiometrischen Symbol R und Ṙ.				
a) Tesseral gleich-krystallisirte.				
1) Kohlenstoff (Diamant)	C	22	1	22
2) Eisen	Fe	45	2	44
2) Mangan	Mn	44	2	44
2) Nickel	Ni	44	2	44
2) Kobalt	Co	44	2	44
2) Kupfer	Cu	44	2	44

			Atomvolum.		
			$\frac{a}{s}$	22=1	Theoretisch.
3)	Platin	Pt	57	2½	55
	Palladium	Pd	57	2½	55
	Osmium	Os	57	2½	55
	Iridium	Ir	57	2½	55
	Rhodium (?)	R	57	2½	55
	Titan	Ti	56	2½	55
	Zink	Zn	58	2½	55
4)	Blei	Pb	114	5	110
5)	Gold	Au	128	6	132
	Silber	Ag	130	6	132
6)	Phosphor	P	222	10	220
7)	Natrium	Na	292	13½	297
8)	Kalium	K	583	27	594
	b) Hexagonal gleich-krytsallisirte [1]).				
9)	Arsenik	As	160	7½	165
10)	Antimon	Sb	240	11	242
11)	Wismuth	Bi	270	12½	275
	c) Wahrscheinlich gleich-krystallisirte.				
12)	Brom	Br	326	15	330
	Chlor	Cl	320	15	330
	Jod	I	320	15	330
	Cyan	Cy	315	15	330
	II. Körper mit dem stöchiometrischen Symbol RO.				
	Tesseral gleich-krystallisirte [2]).				
13)	Talkerde	MgO	78	3½	77
	Kupferoxyd	CuO	78	3½	77
14)	Manganoxydul	MnO	94	4	88
	Zinkoxyd	ZnO	90	4	88
15)	Cadmiumoxyd	CdO	115	5	110
16)	Natron	NaO	139	6	132
17)	Bleioxyd	PbO	153	7	154
18)	Strontianerde	SrO	165	7½	165
19)	Silberoxyd	AgO	176	8	176
20)	Baryterde	BaO	201	9	198
21)	Kali	KO	223	10	220

[1]) Auch unter dieser Abtheilung sind Pd, Os und Ir aufzuführen. Wahrscheinlich sind ihre Atomvolume in ihrem tesseralen und hexagonalen Zustande einander nicht vollkommen gleich.

[2]) Dass Kali, Natron, Baryterde, Strontianerde, Manganoxydul und Zinkoxyd eine tesserale Krystallform besitzen, ist zwar bisher nicht erwiesen, aber in mehr als einer Hinsicht wahrscheinlich.

			Atomvolum.		
			$\frac{a}{s}$	22=1	Theoretisch.
	III. Körper mit dem stöchiometrischen Symbol RS.				
	Tesseral gleich-krystallisirte.				
22)	Manganblende	MnS	136	6	132
23)	Zinkblende	ZnS	148	$6\frac{1}{2}$	143
24)	Selenblei	$PbSe$	203	9	198
	Bleiglanz	PbS	193	9	198
25)	Silberglanz (Glaserz)	AgS	216	10	220
	IV. Körper mit dem stöchiometrischen Symbol RX_2.				
	a) Tesseral gleich-krystallisirte.				
26)	Chlorsilber	$Ag\bar{C}l$	320	15	330
	Chlornatrium	$Na\bar{C}l$	325	15	330
27)	Bromsilber	$Ag\bar{B}r$	367	$16\frac{1}{2}$	363
28)	Chlorammonium	$\overline{NH}_4\bar{C}l$	437	20	440
29)	Chlorkalium	$K\bar{C}l$	481	22	484
30)	Jodsilber	$Ag\bar{I}$	522	24	528
31)	Bromkalium	$K\bar{B}r$	608	28	616
32)	Jodkalium	$K\bar{I}$	667	30	660
	b) Tetragonal gleich-krystallisirte.				
33)	Titansäure	TiO_2	130	6	132
	Zinnoxyd	SnO_2	135	6	132
	V. Körper mit dem stöchiometrischen Symbol RO_3.				
	a) Tesseral gleich-krystallisirte.				
34)	Antimonoxyd	SbO_3	331	15	330
	Arsenige Säure	AsO_3	332	15	330
	b) Hexagonal gleich-krystallisirte.				
35)	Thonerde	Al_2O_3	181	$8\frac{1}{2}$	187
	Eisenoxyd	Fe_2O_3	186	$8\frac{1}{2}$	187
36)	Chromoxyd	Cr_2O_3	192	9	198
	VI. Körper mit dem stöchiometrischen Symbol $RO.CO_2$.				
	a) Rhombisch gleich-krystallisirte.				
37)	Arragonit	$CaO.CO_2$	213	10	220
38)	Strontianit	$SrO.CO_2$	256	$11\frac{1}{2}$	253
	Weifsbleierz	$PbO.CO_2$	258	$11\frac{1}{2}$	253
39)	Witherit	$BaO.CO_2$	286	13	286
	b) Hexagonal gleich-krystallisirte.				
40)	Zinkspath	$ZnO.CO_2$	176	8	176
	Talkspath	$MgO.CO_2$	178	8	176

			Atomvolum. $\frac{a}{s}$	22=1	Theoretisch.
41)	Spatheisenstein	$FeO.CO_2$	189	$8^1/_2$	187
42)	Manganspath	$MnO.CO_2$	200	9	198
	Dolomit	$MgO.CO_2 + CaO.CO_2$	201	9	198
43)	Kalkspath	$CaO.CO_2$	230	$10^1/_2$	231
	VII. Körper mit dem stöchiometrischen Symbol $RO.NO_5$.				
	a) Tesseral gleich-krystallisirte.				
44)	Salpetersaure Strontianerde . . .	$SrO.NO_5$	458	21	462
	Salpetersaures Bleioxyd	$PbO.NO_5$	471	$21^1/_2$	473
45)	Salpetersaure Baryterde	$BaO.NO_5$	512	23	506
	b) Hexagonal gleich-krystallisirte.				
46)	Kalisalpeter	$KO.NO_5$	602	27	594
47)	Natronsalpeter	$NaO.NO_5$	484	22	484
	VIII. Körper mit dem stöchiometrischen Symbol $RO.SO_3 + 7HO$.				
	Rhombisch gleich-krystallisirte.				
48)	Nickelvitriol	$NiO.SO_3 + 7HO$	862	39	858
	Zinkvitriol	$ZnO.SO_3 + 7HO$	880	40	880
	Schwefelsaure Talkerde . .	$MgO.SO_3 + 7HO$	893	$40^1/_2$	891
	IX. Körper mit dem stöchiometrischen Symbol $RO.SO_3 + R'O.SO_3 + 6HO$.				
	Monoklinoëdrisch gleich-krystallisirte.				
49)	Schwefelsaures Manganoxydul-Ammoniak:	$MnO.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 6HO$	1263	$57^1/_2$	1265
	Schwefelsaures Zinkoxyd-Kali:	$ZnO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$	1289	$58^1/_2$	1287
	Schwefelsaures Nickeloxydul-Ammoniak:	$NiO.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 6HO$	1289	$58^1/_2$	1287
	Schwefelsaures Nickeloxydul-Kali:	$NiO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$	1289	$58^1/_2$	1287
	Schwefelsaures Talkerde-Ammoniak:	$MgO.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 6HO$	1316	60	1320
	Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali:	$CuO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$	1302	59	1298
	Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak:	$CuO.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 6HO$	1420	$64^1/_2$	1419

	Körper	Formel	Atomvolum. $\frac{a}{s}$	22=1	Theoretisch.
	X. Körper mit dem stöchiometrischen Symbol $RO.SO_3 + R_2O_3.3SO_3 + 24HO$.				
	Tesseral gleich-krystallisirte.				
50)	Chromoxyd-Kali-Alaun:	$KO.SO_3 + Cr_2O_3.3SO_3 + 24HO$	3380	154	3388
	Thonerde-Kali-Alaun:	$KO.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$	3472	158	3476
	Thonerde-Ammoniak-Alaun:	$NH_4O.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$	3472	158	3476
	Eisenoxyd-Ammoniak-Alaun:	$NH_4O.SO_3 + Fe_2O_3.3SO_3 + 24HO$	3472	158	3476
	XI. Einige Schwefel- und Arsenik-Metalle.				
	a) Tesseral gleich-krystallisirte.				
51)	Schwefelkies	FeS_2	146	6½	143
52)	Kobaltkies	Co_2S_3	212	9½	209
	Speiskobalt	$CoAs$	207	9½	209
53)	Tesseralkies	Co_2As_3	265	12	264
54)	Nickelglanz	$NiS_2 + NiAs$	329	15	330
	Glanzkobalt	$CoS_2 + CoAs$	330	15	330
	b) Rhombisch gleich-krystallisirte.				
55)	Speerkies	FeS_2	153	7	154
56)	Arsenikkies	$FeS_2 + FeAs$	346	16	352
57)	Rhombischer (natürlich vorkommender) Schwefel	S	97,5	4½	99
58)	Monoklinoëdrischer (geschmolzener) Schwefel	S	100,9	4½	99

An die in vorstehender Tabelle enthaltenen Beobachtungsresultate lassen sich folgende Betrachtungen knüpfen.

1) Als wirklich isomorphe — isotome — Körper können von den angeführten nur diejenigen gelten, welche in jener Tabelle durch eine Klammer vereinigt sind. Man sehe 2, 3, 5, 12, 13, 14 u. s. w. Doch sind auch unter diesen einige, deren Isotomie zweifelhaft erscheint; wie z. B. salpetersaure Strontianerde und salpetersaures Bleioxyd (44), schwefelsaures Manganoxydul-Ammoniak und schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak (49).

2) Viele der gewöhnlich für isomorph angesehenen Stoffe sind eigentlich nur homöomorph. Dies ist z. B. der Fall mit Phosphor und Arsenik, Arsenik und Antimon, Talkerde und Manganoxydul, Natron und Silberoxyd; Bleioxyd, Strontianerde und Baryterde; Manganblende und Zinkblende; die meisten tesseral krystallisirten Chlor-, Jod- und Brommetalle; Kalisalpeter und Natronsalpeter. Die Atomvolume dieser homöomorphen Körper stehen mitunter in einfachen Verhältnissen zu einander, wie folgende Beispiele darthun:

	Atom-Volum.		Atom-Volum.
{Natrium	1	{Arsenik	3
{Kalium	2	{Phosphor	4
{Arsenik	2	{Natron	3
{Antimon	3	{Silberoxyd . . .	4

3) Körper, welche sich im isolirten (unverbundenen) Zustande isomorph zeigen, sind es nicht immer in ihren Verbindungen mit anderen Substanzen. Kupfer ist isomorph mit Eisen, Mangan, Nickel u. s. w.; es giebt aber viele Kupfersalze, welche mit den entsprechenden Salzen dieser anderen Metalle nicht isomorph sind. Zink, Titan und Platin sind für sich isomorph, aber keineswegs in ihren Salzen. Andererseits treten manche Substanzen isomorph in ihren Verbindungen auf, während sie sich heteromorph oder homöomorph im isolirten Zustande zeigen. Heteromorph erscheinen Phosphor und Arsenik; viele ihrer Verbindungen sind isomorph. Homöomorph im isolirten Zustande, jedoch isomorph in einer mehr oder weniger grofsen Anzahl von Verbindungen, sind Mangan und Zink; Arsenik und Antimon; Talkerde und Manganoxydul; Kalium und Natrium; Natron und Silberoxyd. Dieses anscheinend paradoxe Verhalten hat seinen Grund entweder in einer Dimorphie (indem die betreffenden Stoffe für sich in einer Krystallform auftreten, welche verschieden ist von der, mit welcher sie in eine Verbindung eingehen), oder in dem Umstande, dass das Atomvolum keine constante Gröfse ist. Wenn sich nämlich zwei Körper, deren Atomvolume v und v' sind, chemisch mit einander verbinden, so resultirt daraus ein zusammengesetzter Körper, dessen Atomvolum V nun nicht $= v + v'$, sondern — mit sehr wenigen Ausnahmen — kleiner als $v + v'$ ist. Um wieviel sich das Atomvolum hierbei vermindert[1], ist bei den verschiedenartigen Stoffen verschieden; es scheint dies hauptsächlich von der chemischen Verwandtschaft abhängig zu seyn. Je stärker die Affinität, desto gröfser die Condensation. Auf solche Weise kann es geschehen, dass Körper, welche im isolirten Zustande ungleiche Atomvolume besitzen, in ihren Verbindungen mit gewissen anderen Körpern gleiche Atomvolume erlangen und deshalb isomorphe Verbindungen liefern.

4) Es ist ein beachtenswerthes Factum, dass Substanzen von verschiedenem Atomvolum gleiche oder doch annähernd gleiche Krystallform besitzen und mit einander vereinigt krystallisiren können. Gold

[1]) Das Atomvolum des Schwefels ist (Tab. IV, 57 und 58) $= 4\frac{1}{2}$, das des Eisens $= 2$. Der Schwefelkies besteht aus 2 Atomen Schwefel und 1 Atom Eisen, sollte also, wenn die Atomvolume constant wären, ein Gesammt-Atomvolum von $2 \times 4\frac{1}{2} + 2 = 11$ besitzen. Das wirkliche Atomvolum des Schwefelkieses (der Quotient seines specif. Gewichtes in sein Atomgewicht) ist jedoch nur $6\frac{1}{2}$. Folglich hat eine Verminderung von $4\frac{1}{2}$ stattgefunden. Nimmt man das Atomvolum des Eisens als constant an, bezieht man also die ganze Condensation nur auf die beiden Schwefelatome, so besitzen dieselben im Schwefelkiese zusammen nur das Volum $4\frac{1}{2}$, jedes derselben ist also nur halb so grofs, als es im unverbundenen Zustande war. Dieses letztere nennt man das ursprüngliche oder primitive Atomvolum, zum Unterschiede von dem anderen, secundären. Während der Schwefel im Schwefelkiese das secundäre Atomvolum $2\frac{1}{4}$ besitzt, geht er in andere Verbindungen mit geringerer Condensation ein. So z. B. folgt aus den Atomvolumen der Zinkblende, Manganblende, des Bleiglanzes und Glaserzes, dass in allen diesen Verbindungen der Schwefel mit dem secundären Atomvolum 4 auftritt.

und Silber, deren Atomvolume sich genau wie 1:2 verhalten, krystallisiren unter gleicher Form in sehr verschiedenen Verhältnissen zusammen. Ein Gleiches ist der Fall mit Chlornatrium, Chlorammonium und Jodkalium, deren Atomvolume in der Proportion 3:4:6 stehen. Jedoch nur tesseral krystallisirte Substanzen scheinen, bei verschiedenem Atomvolum, durchaus identische Krystallform besitzen zu können; nach anderen Systemen krystallisirte Körper zeigen unter solchen Umständen zwar oftmals sehr ähnliche, aber — so weit unsere Erfahrung reicht — niemals vollkommen übereinstimmende Krystallgestalten. Die einander entsprechenden Krystallwinkel lassen stets geringe Differenzen wahrnehmen. Als Beispiele dieses Verhaltens sind besonders folgende zwei Reihen von Carbonaten instructiv.

Kalkspath-Gruppe. (Hexagonale Krystallform.)		Atom-Volum.	Endkanten-Winkel des Rhomboëders.
Kalkspath	$CaO.CO_2$	10½	105° 5′
Dolomit	$MgO.CO_2 + CaO.CO_2$	9	106° 15′
Manganspath	$MnO.CO_2$	9	106° 51′
Eisenspath	$FeO.CO_2$	8½	107° 0′
Talkspath	$MgO.CO_2$	8	107° 25′
Zinkspath	$ZnO.CO_2$	8	107° 40′

Arragonit-Gruppe. (Rhombische Krystallform.)		Atom-Volum.	Winkel des vertikalen rhombischen Prismas. ∞P	Winkel des horizontalen rhombischen Prismas. $\breve{P}\infty$
Witherit	$BaO.CO_2$	13	118° 30′	106° 50′
Weifsbleierz	$PbO.CO_2$	11½	117° 16′	108° 12′
Strontianit	$SrO.CO_2$	11½	117° 14′	108° 13′
Arragonit	$CaO.CO_2$	10	116° 16′	108° 27′

Man sieht hieraus, dass Atomvolume von verschiedener Gröfse verhältnissmäfsig keine bedeutende Veränderung in den entsprechenden Krystallwinkeln bewirken, und dass gewisse Winkel abnehmen, während das Atomvolum zunimmt. Kopp[1]) hat die gesetzmäfsige Abhängigkeit des Endkantenwinkels der verschiedenen rhomboëdrischen Späthe vom Atomvolume durch eine Formel auszudrücken gesucht. Diese Abhängigkeit giebt sich auch dadurch zu erkennen, dass, wie Mitscherlich dargethan hat, bei der Erwärmung eines Kalkspath-Rhomboëders der Endkantenwinkel desselben zunimmt. Durch die Erwärmung wird der Kalkspath ausgedehnt, es vermindert sich also sein specifisches Gewicht und vergröfsert sich dadurch sein Atomvolum.

5) Ein sehr interessantes Beispiel von Homöomorphie bietet der dimorphe Kalisalpeter dar, welcher in der einen seiner beiden Krystallformen (hexagonal und rhombisch) gleichgestaltet mit der Kalkspathgruppe und in der anderen gleichgestaltet mit der Arragonitgruppe auftritt. Seine Winkelverhältnisse in diesen beiden Gestalten sind folgende:

[1]) Ann. der Chemie, Bd. XXXVI, S. 15.

		Atom-Volum.	Endkantenwinkel des Rhomboëders (ungefähr).	
Hexagonaler Kalisalpeter . . .	$KO.NO_5$	27	106° 30′	
			∞P	$\breve{P}\infty$
Rhombischer Kalisalpeter . . .	$KO.NO_5$	27	119° 9′	109° 56′.

In seiner hexagonalen Form stimmt derselbe also äufserst nahe mit dem Dolomit und Manganspath überein, deren rhomboëdrische Endkantenwinkel 106° 15′ und 106° 51′ betragen. Allein das Atomvolum dieser Späthe ist nur = 9. Folglich besitzt der hexagonale Kalisalpeter, bei einem gerade dreimal so grofsen Atomvolum als Dolomit und Manganspath, fast vollkommen gleiche Krystallform mit diesen Späthen. Aehnliche Beispiele würden wahrscheinlich auch die in Tab. I., Gruppe 13 und 14 angeführten schwefelsauren, überchlorsauren und übermangansauren Salze liefern, wenn ihre Atomvolume sämmtlich bekannt wären. Zur genauen Ausmittelung derselben fehlt es bis jetzt an Bestimmungen der betreffenden specifischen Gewichte. Jedenfalls können wir aber durch die uns bereits zu Gebote stehenden Thatsachen davon überzeugt seyn: dass Substanzen von ganz verschiedenem Atomvolum und zugleich verschiedener stöchiometrischer Formel, in gleichen oder doch annähernd gleichen Krystallgestalten auftreten können; und dass dies anscheinend besonders in dem Falle geschieht, wenn ihre Atomvolume in einem einfachen multiplen Verhältnisse zu einander stehen. *Th. S.*

Isomorphismus, polymerer. Die dem Isomorphismus (s. d.) zu Grunde liegende Idee ist eine sehr einfache. Sie läuft darauf hinaus, dass es bei der Aufführung eines Gebäudes von bestimmter Form nicht darauf ankommt, von welchem Stoff, sondern von welcher Gröfse und Gestalt die Bausteine sind. Gleichgestaltete Bausteine verschiedenen Stoffes lassen sich gegen einander vertauschen, ohne dass die Contouren des Gebäudes dadurch eine Aenderung erleiden. FeO kann in einer Verbindung durch MnO, oder K durch Na vertreten werden, ohne dass die Krystallform eine andere wird. Dass wir jedoch mit dieser ursprünglichen Anschauung des Isomorphismus, mit dieser Vertauschung von Atom gegen Atom, nicht ausreichen, darauf wurde bereits im vorhergehenden Artikel aufmerksam gemacht. Man kann diese einfachste Art des Isomorphismus mit der Benennung monomerer Isomorphismus belegen, im Gegensatze zum polymeren Isomorphismus, von welchem hier die Rede seyn soll.

Der polymere Isomorphismus begreift alle diejenigen, sehr zahlreichen Fälle in sich, in welchen nicht 1 Atom durch 1 Atom, sondern 1 Atom durch n Atome und, ganz im Allgemeinen, m Atome durch n Atome vertreten werden. Wie man sich eine derartige Vertretung zu denken habe, ist nicht schwer zu finden. Ein grofser Baustein lässt sich durch n kleine, und n Bausteine der einen Art lassen sich durch m Bausteine der anderen Art ersetzen. Ueberdies ist zu berücksichtigen, dass hier — wie schon aus dieser Definition der polymeren Isomorphie genugsam hervorgeht — natürlich von keiner Isomorphie im engern Sinne (Isotomie), sondern stets nur von Homöomorphie (s. Isomorphismus) die Rede seyn kann. Die polymere Isomorphie bringt es ausschliefslich nur zur Gleichheit oder Aehnlichkeit der

äufseren Krystallgestalt, jedoch niemals zu einer sich bis auf das einzelne Atom erstreckenden Form-Uebereinstimmung.

Aber wenn es uns vor der Hand auch nicht glückte, zu einer klaren Anschauung von dem inneren Wesen der polymeren Isomorphie zu gelangen: die für dieselben sprechenden Thatsachen sind unabweisbar. Sogar mehrere von denjenigen Fällen, welche man der monomeren Isomorphie unterzuordnen pflegt, fallen bei näherer Betrachtung der polymeren anheim. Aufser den bereits im vorhergehenden Artikel für die Isomorphie bei ungleicher atomistischer Constitution aufgeführten Beispielen (S. 159 und 160) gehören hauptsächlich noch folgende hierher.

Dass Verbindungen wie AgS und AgCl gleiche Krystallform besitzen (s. Isomorphismus, Tab. I, Gruppe 1, b und 1, c) beweist die isomorphe (d. h. homöomorphe[1]) Ersetzung von 1 Atom S durch 2 Atome Cl. In gewissen Fällen werden S, Se und O durch Cl, I, Br, F und Cy vertreten.

AgS und Cu_2S sind isomorph. Auch Cu_2Cl krystallisirt tesseral, jedoch in Tetraëdern.

Die Isomorphie von Ammoniak $= NH_4O$ mit KO und NaO ist für zahlreiche Fälle nachgewiesen, und zwar sowohl bei Verbindungen, welche tesseral krystallisiren (Gruppe 1, k), als auch bei Körpern, deren Krystallformen dem tetragonalen (5), rhombischen (13, b) und monoklinoëdrischen (22) Systeme angehören. 1 Atom K oder Na wird also durch $NH_4 = N_2H_8$ ersetzt.

Cl ist isomorph mit Cy (1, c), folglich — da $Cy = NC_2$ — müssen 2 Atome Cl isomorph mit N_2C_2 seyn. Da nun andererseits Cl in gewissen Fällen isomorph mit S, so erscheint auch eine Vertretung von 1 At. S durch N_2C_2 möglich.

Wenn Gay-Lussac's Angabe, dass NH_4Cy in Würfeln krystallisirt (nach Berzelius in quadratischen Säulen) richtig ist, so ergäbe sich hieraus die Isomorphie von KCl mit $N_2H_8N_2C_2 = N_4H_8C_2$.

Aus der organischen Chemie würden wahrscheinlich vorzugsweise viele Beispiele von polymerer Isomorphie anzuführen seyn, wenn man sich mit den Krystallformen organischer Verbindungen mehr als bisher beschäftigt hätte. Will hat einen in Oktaëdern krystallisirenden Chinin-Eisenoxyd-Alaun dargestellt, in welchem also das Chinin

$$= C_{20}H_{12}NO_2$$

isomorph mit KO, NaO und NH_4O aufzutreten scheint. Nach Ortigosa vermag auch das Coniin

$$= C_{16}H_{16}N$$

einen oktaëdrischen Alaun zu bilden. Zur genaueren Beurtheilung dieser Fälle fehlt es jedoch an der Bestimmung des Wassergehaltes. Lier[2]) hat gezeigt, dass essigsaures Kupferoxyd und buttersaures Kupferoxyd eine gleiche (monoklinoëdrische) Krystallform besitzen. Es ist aber nach seiner Analyse

essigsaures Kupferoxyd $= CuO.C_4H_3O_3 + HO$
buttersaures Kupferoxyd $= CuO.C_8H_7O_3 + HO$,

so dass man C_4H_3 durch C_8H_7 ersetzt betrachten kann.

[1]) Es wird hier ein für allemal darauf aufmerksam gemacht, dass in diesem Artikel unter Isomorphie stets nur Isomorphie im weiteren Sinne, also Homöomorphie, verstanden wird. —

[2]) Erdm. und March. Journ. Bd. 46, S. 118.

Nach Hervorhebung dieser Thatsachen gehen wir zu einigen anderen Fällen der polymeren Isomorphie über, welche besonders im Mineralreiche eine wichtige Rolle spielen.

I. **Die isomorphe Vertretung von 1 At. MgO, MnO, FeO, CoO, NiO etc. durch 3 At. HO = (HO).**

Die Isomorphie von 3 At. HO — der Einfachheit halber durch das Symbol (HO) bezeichnet — mit den genannten Basen findet ihren Beweis in Thatsachen zweierlei Art; nämlich 1) in solchen, welche die gedachte Isomorphie direct, d. h. durch gleiche Krystallform darlegen, und 2) in anderen, welche dieselbe durch stöchiometrische Verhältnisse wahrscheinlich machen. Beide Reihen von Thatsachen sollen in dem Folgenden einer näheren Beleuchtung unterworfen werden.

A. **Beispiele, welche die gedachte Isomorphie direct, d. h. durch gleiche Krystallform, darlegen.**

1) **Cordierit und Aspasiolith.** Nach den Analysen von Stromeyer, v. Bonsdorff, Thomson und Scheerer, kann die Zusammensetzung des Cordierit ausgedrückt werden durch die Formel[1]:

$$\dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + 3 \dddot{R} \dddot{Si}.$$

$\dot{R}$ besteht gröfstentheils aus $\dot{Mg}$, mit geringeren Mengen von $\dot{Fe}$, $\dot{Ca}$ und $\dot{Mn}$; $\dddot{R}$ in der Regel nur aus $\dddot{Al}$. — Der Aspasiolith besitzt genau dieselbe Krystallform wie der Cordierit In dem übrigen Habitus wie in der chemischen Zusammensetzung zeigen sich jedoch beide Mineralien wesentlich verschieden von einander.

Cordierit.		Aspasiolith.
	Farbe.	
Mehr oder weniger intensiv amethystfarben; lichtblau, bläulich bis farblos. Zuweilen bräunlich.		Grün in verschiedenen Nüançen, wie ölgrün, spargelgrün, lauchgrün.
	Härte.	
Ungefähr die des Quarzes.		Zwischen der des Kalkspaths und Flussspaths.
	Glanz.	
Glasartig.		Fettartig auf Krystallflächen; wenig glänzend bis matt auf dem Bruche.
	Specifisches Gewicht.	
2,58 — 2,6.		2,764.

In der Zusammensetzung unterscheidet sich der Aspasiolith von Cordierit durch einen beträchtlich geringeren Gehalt an Talkerde und durch einen Wassergehalt von 6,73 Procent. Die Sauerstoffverhältnisse der Bestandtheile beider Mineralien sind nämlich:

Cordierit.

$$\dddot{Si} \quad \dddot{Al} \quad \dot{R}$$
$$26,20 : 15,26 : 5,48.$$

[1]) Auf den ausdrücklichen Wunsch des Herrn Verfassers sind wegen der leichteren Uebersicht und Vergleichung die Zusammensetzungen der zahlreichen, in diesem Artikel vorkommenden Mineralien durch mineralogische Formeln ausgedrückt. Die Redaction.

Aspasiolith.

$$\dddot{Si} \quad \dddot{Al} \quad \dot{R} \quad \dot{H}$$
$$26{,}18 : 15{,}12 : 3{,}63 : 5{,}98.$$

Das Sauerstoff-Verhältniss des Aspasiolith führt, wenn wir das Wasser desselben — der gewöhnlichen Vorstellung gemäfs — als Hydratwasser betrachten, zu durchaus keiner annehmbaren stöchiometrischen Formel. Durch die Annahme aber, dass 1 At. $\dot{R}$ durch 3 At. $\dot{H}$ = 1 At. ($\dot{H}$) ersetzt, dass also 5,98 $\dot{H}$ = $\frac{1}{3}$. 5,98 ($\dot{H}$) = 1,99 ($\dot{H}$) wird, verändert sich das Sauerstoff-Verhältniss des Aspasiolith zu

$$\dddot{Si} \quad \dddot{Al} \quad \dot{R}, (\dot{H})$$
$$26{,}18 : 15{,}12 : 5{,}62$$

wird also mit dem des Cordierit so gut wie vollkommen identisch.

Als Formel für den Aspasiolith ergiebt sich hiernach:

$$\left.\begin{matrix}\dot{R}^3 \\ (\dot{H})^3\end{matrix}\right\} \dddot{Si}^2 + 3\,\dddot{Al}\,\dddot{Si},$$

welches man abgekürzt schreiben kann:

$$(\dot{R})^3\,\dddot{Si}^2 + 3\,\dddot{Al}\,\dddot{Si},$$

wobei das Symbol ($\dot{R}$) andeuten soll, dass ein Theil der Basen $\dot{R}$ in der gedachten Art durch Wasser vertreten ist. Es erhält folglich, vermittelst der Annahme der isomorphen Erstattung eines Atomes $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$ etc., durch 3 Atome $\dot{H}$ = 1 Atom ($\dot{H}$), die Formel des Aspasiolith dieselbe Gestaltung wie die des Cordierit, woraus sich die beobachtete Isomorphie beider Mineralien erklären lässt [1]).

Einige Mineralogen haben Bedenken gegen diese Erklärungsweise erhoben [2]), weil sie den Aspasiolith für eine Pseudomorphose ansehen, in dem morphologischen Verhältnisse zwischen Aspasiolith und Cordierit also keine wirkliche Isomorphie finden können. Versteht man unter Pseudomorphose ein durch atmosphärische oder ähnliche Einflüsse (Quellenwirkung etc.) hervorgebrachtes Zersetzungsproduct, so ist jene Ansicht durch die ganze Art des Aspasiolith-Vorkommens (in Quarz eingewachsene oder mit völlig unzersetztem Oligoklas und Glimmer verwachsene Krystalle) wohl hinreichend abgewiesen. Auch dass ein derartiges Zersetzungsproduct gleichen Kieselerdegehalt wie das ursprüngliche Mineral und ein höheres specifisches Gewicht als letzteres besitzt, dürfte beispiellos seyn. Denkt man sich dagegen hier unter Pseudomorphose das Resultat eines uns völlig unbegreiflichen Processes, so hat man den Knoten nicht gelöst, sondern nur zerhauen. Zu einem solchen Gewaltstreiche ist aber in dem vorliegenden Falle gewiss wenig Veranlassung vorhanden; denn es ist offenbar weit einfacher, das Wasser des Aspasiolithes für einen ursprünglichen Bestandtheil anzusehen, als dasselbe durch Massen von Quarz und Oligoklas zu zwängen, und zwar ohne dass dabei der so leicht zersetzbare Oligoklas irgend ein Zeichen dieses gewaltsamen Durchmarsches davonträgt. Eine derartige Vorliebe des Wassers zum Cor-

[1]) Pogg. Annal. Bd. 68, S. 319, und Bd. 73, S. 155.

[2]) Haidinger, Pogg. Annal. Bd. 71, S. 266. Blum, Nachtrag zu den Pseudomorphosen, S. 58.

dierit und Abneigung desselben gegen den Oligoklas spricht sich an anderen Fundstätten dieser Mineralien nirgends aus [1]).

Welcher Ansicht man von der Genesis des Aspasiolith seyn mag, die gleiche Krystallform des Cordierit und Aspasiolith, und die unter oben gedachter Voraussetzung identischen chemischen Formeln beider Mineralien sind Thatsachen, welche auf mathematischen Verhältnissen beruhen, und die, wie in dem Folgenden gezeigt werden soll, in zahlreichen analogen Fällen eine beachtenswerthe Unterstützung finden.

2) Olivin und Serpentin. Dass Olivin und Serpentin gleiche Krystallform besitzen, wurde zuerst durch Beobachtungen nachgewiesen, welche Quenstädt an den ausgezeichneten Serpentinkrystallen von Snarum in Norwegen machte. Später hat es sich gezeigt, dass Serpentinkrystalle von der Olivinform noch an manchen andern Fundorten vorkommen, nämlich am Monzoniberge in Tyrol [2]), bei Rudolphstein a. d. Saale (?), an mehreren Orten von Jefferson-County, James-County, Lawrence-County u. s. w. in Nord-Amerika [3]) und an verschiedenen Punkten des Ural [4]).

Die chemische Formel des Olivin, nach den Untersuchungen von Klaproth, Stromeyer, Walmstädt, Berzelius und Anderen, ist:

$$\dot{R}^3\dddot{Si},$$

und es besteht darin $\dot{R}$ gröfstentheils aus $\dot{Mg}$ mit mehr oder weniger $\dot{Fe}$ und zuweilen mit geringer Menge $\dot{Mn}$. Als Formel für den Serpentin erhält man, unter der Voraussetzung, dass $\dot{R}$ isomorph mit $(\dot{H})$, den Ausdruck

$$\left.\begin{matrix}\dot{R}^3\\(\dot{H})^3\end{matrix}\right\}\dddot{Si} = (\dot{R})^3\dddot{Si}.$$

Und zwar ergiebt sich diese der Olivinformel gleichgestaltete Formel für alle Serpentine, trotz dem, dass der Wasssergehalt in den Serpentinen verschiedener Fundstätten zwischen 12,27 und 21,00 Procent schwankt [5]). Diese Veränderlichkeit des Wassergehaltes mit entsprechender Verschiedenheit des Gehaltes an $\dot{Mg}$ und $\dot{Fe}$ ist ohne Annahme der gedachten Isomorphie nicht zu erklären. Die ältere Serpentinformel

$$(2\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 3\dot{H}) + 3\dot{Mg}\dot{H},$$

in welcher dem Wasser die Rolle des Hydratwassers zuertheilt ist, entspricht einem Wassergehalt von 12,87 Procent, während bei 13 Serpentin-Analysen von verschiedenen Chemikern gefunden wurden: 12,27; 12,33, 12,38, 12,61, 13,50, 13,54, 13,80, 13,85, 14,72, 15,20, 15,67, 16,11 und 21,00 Procent.

Auch den Serpentin betrachten einige Mineralogen als Pseudomorphose. Mancherlei Gründe, theilweise von ähnlicher Art wie beim Aspasiolith, sprechen dagegen [6]). So viel zur öffentlichen Kenntniss gelangt ist, hat noch kein Sachverständiger, welcher Fundstätten von Serpentinkrystallen durch Autopsie kennt, die Ueberzeugung von

1) v. Leonh. und Bronn's Jahrb. 1846, S. 798. Pogg. Annal. Bd. 73, S. 168.
2) v. Leonhard u. Bronn's Jahrb. 1846, S. 774.
3) A. Beck, Mineralogy of New York, p. 119—121. Dana, Mineralogy, p. 309—310. Pogg. Annal. Bd. 73, S. 164.
4) Hermann, in Erdm. u. March. Journ. Bd. 46, S. 222.
5) Pogg. Annal. Bd. 68, S. 327; Bd. 73, S. 165.
6) Pogg. Annal. Bd. 68, S. 330; Bd. 73. S. 168.

der pseudomorphen Bildung solcher Krystalle gewonnen [1]). Die Behauptung einiger Mineralogen, dass der Serpentin — als pseudomorphe Substanz — auch in den Krystallformen des Augit, Amphibol, Glimmer, Spinell u. s. w. vorkomme [2]), entbehrt so sehr der chemischen Nachweisung, dass sie einstweilen keine Berücksichtigung beanspruchen kann [3]). — Man sehe ferner den Artikel Serpentin.

3) Wasserfreie und wasserhaltige Augite. Die Zusammensetzung der gewöhnlichen wasserfreien Augite wird durch die Formel

$$\dot{R}^3 \dddot{Si}^2$$

ausgedrückt. $\dot{R} = \dot{C}a, \dot{M}g, \dot{F}e, \dot{M}n$. Auf eine beträchtliche Anzahl von Augiten verschiedener Fundorte lässt sich jedoch diese Formel — im gewöhnlichen Sinne — nicht anwenden, da dieselben einen bis über 5 Procent steigenden Wassergehalt besitzen. Bringt man dagegen dieses Wasser als basisches, $\dot{R} = (\dot{H})$, in Rechnung, so resultirt für alle diese Augite genau die Formel

$$(\dot{R})^3 \dddot{Si}^2,$$

und die zwischen den wasserfreien und wasserhaltigen Augiten stattfindende Isomorphie ist dadurch erklärt [4]).

Dass gewisse Augite einen beträchtlichen Wassergehalt besitzen, hat zuerst H. Rose gefunden [5]). Bereits im Jahre 1820 analysirte derselbe einen Augit (Sahlit) von Sahla in Schweden, welcher, bei gleicher Krystallform, wasserfrei und wasserhaltig vorkommt. Der Wassergehalt ergab sich bei verschiedenen Stücken dieses Minerals zu 3,11, 4,15, 4,34 und 4,92 Procent; und durch die Analyse eines dieser Stücke wurde folgende Zusammensetzung gefunden:

Kieselerde	58,30
Kalkerde	9,89
Talkerde	24,22
Manganoxydul . .	0,68
Eisenoxydul . . .	4,24

[1]) Als Gründe, welche die Annahme einer pseudomorphen Bildung der Serpentinkrystalle motiviren sollen, hat man bisher hauptsächlich aufgestellt: 1) die Olivinform dieser Krystalle; 2) ihr Mangel an Spaltbarkeit, und 3) das vermeintliche Vorkommen von Olivin in einem Snarumer Serpentinkrystall. Was zuerst die gedachte Form betrifft, so spricht dieselbe gewiss in keinem höheren Grade für Pseudomorphose als für Isomorphie. Dass die Serpentinkrystalle nicht, oder wenigstens meist nicht deutlich, spaltbar sind (Hermann hat Spaltbarkeit an den Uralischen Krystallen beobachtet), ist vielleicht zum Theil in ihrer geringen Härte begründet und jedenfalls eine Eigenschaft, welche sie mit vielen anderen krystallisirten Mineralien, wie z. B. Glaserz, Leuzit, Orthit, Gadolinit, Spinell, Schwefelkies, Granat, Turmalin, Quarz u. s. w., gemein haben. Das vermeintliche Vorkommen von Olivin zu Snarum hat sich als ein Irrthum ergeben. An keiner Fundstätte von Serpentinkrystallen ist bisher eine Spur von Olivin nachgewiesen worden; und selbst wenn dies später einmal geschähe, würde hierin noch keine Rechtfertigung jener Hypothese liegen. Das verwitterte Aussehen mancher Serpentinkrystalle hat wohl zur Aufstellung derselben beigetragen, ist aber nur zufällig (Pogg. Annal. Bd. 68, S. 330).

[2]) Blum's Pseudomorphosen, S. 140; Nachtrag zu demselben, S. 78.

[3]) Möglicherweise stehen diese serpentinähnlichen Mineralien in demselben chemischen Verhältnisse zu Augit, Amphibol, Glimmer, Spinell u. s. w., wie Aspasiolith zu Cordierit. Auch der Aspasiolith würde ohne chemische Untersuchug für Serpentin gegolten haben.

[4]) Pogg. Annal. Bd. 70, S. 545.

[5]) Gilbert's Annal. Bd. 12, S. 51.

Thonerde	0,11
Wasser	3,11
	100,55,

entsprechend einem Sauerstoff-Verhältnisse von

$$\dddot{Si} \quad \dot{R} \quad \dot{H}$$
$$30{,}27 : 13{,}58 : 2{,}76,$$

welches in dieser Gestalt zu keiner Formel führt. Wird dasselbe aber umgesetzt zu $\dddot{Si}$ $\dot{R}, (\dot{H})$

$$30{,}27 : 14{,}50,$$

so kommt es sehr nahe 30,0 : 15,0

und giebt alsdann die gewöhnliche Augitformel

$$(\dot{R})^3 \dddot{Si}^2.$$

Dieser wasserhaltige Sahlit unterscheidet sich, nach H. Rose, in seinem Habitus durch ganz ähnliche Eigenschaften, wie der Aspasiolith vom Cordierit, der Serpentin vom Olivin u. s. w. [1]). H. Rose erhitzte eine gröſsere Quantität dieses Minerals in einer Retorte, und überzeugte sich, dass das Destillat reines Wasser sey.

4) Wasserfreie und wasserhaltige Amphibole. Dieselben verhalten sich in krystallographischer und chemischer Hinsicht ganz wie die wasserfreien und wasserhaltigen Augite zu einander [2]).

5) Wasserfreie und wasserhaltige Feldspäthe. Achille Delesse hat durch mehrfache sorgfältige Untersuchungen bewiesen, dass gewisse Labradore und Andesite — welche sich durch kein Merkmal in ihren morphologischen Eigenschaften von anderen Labradoren und Andesiten unterscheiden — einen variablen, bis gegen etwa 3 Proc. steigenden Gehalt an chemisch gebundenem Wasser besitzen, und dass die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung dieser Mineralien nur dadurch zur gewöhnlichen Labrador- und Andesit-Formel führt, dass $(\dot{H})$ als eine mit $\dot{K}$, $\dot{Na}$, $\dot{Ca}$ und $\dot{Mg}$ isomorphe Base betrachtet wird [3]).

6) Vivianit und Kobaltblüthe. Durch G. Rose's Beobachtung ist die Isomorphie dieser beiden Mineralien dargethan; man hat sich jedoch vergebens bemüht, eine dieser Isomorphie entsprechende Analogie in ihrer Zusammensetzung zu finden. Nach Berzelius ist die Formel der Kobaltblüthe =

$$\dot{Co}^3 \dddot{\ddot{As}} + 6\dot{H}.$$

Stromeyer fand dagegen den Vivianit von St. Agnes in Cornwall zusammengesetzt aus:

Phosphorsäure . .	31,1825
Eisenoxydul . . .	41,2266
Wasser	27,4843
	99,8934,

[1]) Ueber die Spaltbarkeit dieses Sahlit findet sich in der gedachten Abhandlung direct nichts Näheres angegeben; doch wird, bei der Unterscheidung desselben vom gewöhnlichen Sahlit, ein Mangel an Spaltbarkeit nicht angeführt. Andere wasserhaltige Augite besitzen dieselbe Spaltbarkeit wie die wasserfreien.

[2]) Pogg. Annal. Bd. 70, S. 545.

[3]) Annal. des mines, 4 sér., t. 12, p. 195; t. 13, p. 667.

entsprechend einem Sauerstoffgehalte von:

$$\dddot{P} \quad \dot{F}e \quad \dot{H}$$
$$17{,}32 : 9{,}16 : 24{,}43,$$

welches, wenn man $\dot{H}$ als Hydratwasser betrachtet, keiner wahrscheinlichen Formel mit einiger Genauigkeit entspricht. Am nächsten kommt noch das angeführte Sauerstoff-Verhältniss dem einfacheren 5 : 3 : 8 (15 : 9 : 24), nach welchem der Vivianit die Formel

$$\dot{F}e^3 \dddot{P} + 8 \dot{H}$$

und folgende Zusammensetzung haben sollte:

Phosphorsäure	28,69
Eisenoxydul	42,38
Wasser	28,93
	100,00.

Die aufgestellte Formel vermag also weder die in Rede stehende Isomorphie nachzuweisen, noch die von Stromeyer ermittelte Zusammensetzung mit hinreichender Genauigkeit auszudrücken. Zu beidem gelangt man dagegen durch Einführung des Wassers als eine mit $\dot{F}e$ isomorphe Base. Hierdurch wird das Sauerstoff-Verhältniss zu

$$\dddot{P} \quad \dot{F}e, (\dot{H})$$
$$17{,}32 : 17{,}30$$

entsprechend der einfachen Formel

$$(\dot{F}e)^5 \dddot{P},$$

welche mit der der Kobaltblüthe identisch wird, wenn man letztere — durch Einführung von $6 \dot{H} = 2 (\dot{H}) = 2 \dot{C}o$ — umformt zu

$$(\dot{C}o)^5 \dddot{A}s.$$

In neuerer Zeit hat Rammelsberg[1]) eine analytische Untersuchung der Vivianite von New-Yersey und Bodenmais vorgenommen und in Folge derselben eine Formel für diese Mineralien aufgestellt, welche zu der Sauerstoff-Proportion $\dddot{P} : (\dot{R}) = 16{,}17 : 17{,}39$ führt, mit dem von Stromeyer erhaltenen Resultate also nicht ganz übereinstimmt. Zugleich fand Rammelsberg in den von ihm untersuchten Vivianiten 11,60 — 12,06 Eisenoxyd, welche er — gewiss mit vollem Rechte — als ein Zeichen des nicht mehr frischen Zustandes derselben betrachtet.

B. **Beispiele, welche die gedachte Isomorphie durch stöchiometrische Verhältnisse vor Augen legen.**

Die directe Nachweisung einer Isomorphie lässt sich nur bei Verbindungen bewerkstelligen, welche in scharf ausgebildeten Krystallen vorkommen; indirect kann eine solche Nachweisung jedoch auch bei weniger deutlich krystallisirten, ja selbst — so paradox dies klingt — bei amorphen Körpern stattfinden. Wenn nämlich in einer Verbindung zwei Basen RO und R'O in keinem einfachen stöchiometrischen Gewichts-Verhältnisse zu einander stehen, also die Bildung keiner Formel zulassen; letzteres aber dadurch gelingt, dass man beide Basen (wie zwei isomorphe) zusammenfasst, so wird ihre Isomorphie eine sehr wahrscheinliche. Diese Wahrscheinlichkeit wird zur Gewissheit, wenn das

[1]) Pogg. Annal. Bd. 64, S. 410.

stöchiometrische Gewichts-Verhältniss von RO zu R'O **weder ein einfaches, noch ein constantes** ist, in allen Fällen aber durch die gedachte Zusammenfassung zur gleichen chemischen Formel führt. Ein Beispiel wird dies noch einleuchtender machen. Die Isomorphie von $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$, $\dot{Mn}$ und $\dot{Ca}$ lässt sich aus der chemischen Zusammensetzung derber Granatstücke eben so gut beweisen, wie aus der von Granatkrystallen. Die analytische Untersuchung verschiedener solcher Stücke wird nämlich zeigen, dass darin $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$, $\dot{Mn}$ und $\dot{Ca}$ in sehr variablen relativen Gewichts-Verhältnissen auftreten, wodurch sich die Bildung einer Formel, in welcher **jede** dieser Basen eine selbstständige und constante Rolle spielt, als unmöglich herausstellt; dass eine solche Formel aber resultirt, sobald $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$, $\dot{Mn}$ und $\dot{Ca}$, als isomorphe Bestandtheile, zu **einem** Formelgliede vereinigt werden.

Prüft man auf solche Weise die Zusammensetzung der wasserhaltigen Mineralien (mit Ausnahme der Zeolithe, denen die mit ($\dot{H}$) isomorphe Talkerdereihe fremd ist), so trifft man auf so zahlreiche Belege der hier entwickelten Ansicht, dass die Richtigkeit derselben nicht leicht als zweifelhaft erscheinen kann. Weiter unten sind mehrere dieser Formeln, welche sich, in Folge der Annahme einer Isomorphie von ($\dot{H}$) mit $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$ etc., für verschiedene weniger deutliche krystallisirte, derbe und amorphe Mineralien ergeben, übersichtlich zusammengestellt.

II. Die isomorphe Vertretung von 1 At. $\dot{Cu}$ durch 2 At. $\dot{H}$ = ($\dot{H}$).

Die Isomorphie von 2 At $\dot{H}$ mit 1 At. $\dot{Cu}$ wird durch die gleichen Krystallformen des Olivenit und Libethenit, so wie durch die Zusammensetzung des Kupfervitriols, Kieselmalachits und einiger anderen Mineralien wahrscheinlich gemacht; jedoch bedarf es zur Bestätigung dieser Annahme noch fernerer analytischer und krystallographischer Untersuchungen [1]).

III. Die isomorphe Vertretung von 2 Atom $\dddot{Si}$ durch 3 Atom $\dddot{Al}$ [2]).

Schon seit langer Zeit ist es bekannt, dass es thonerdefreie und thonerdehaltige Hornblenden giebt. v. **Bonsdorff** [3]) analysirte mehrere der letzteren und erhielt Thonerdegehalte von 4,32, 7,48, 11,48, 12,18 und 13,94 Procent, ohne dabei eine andere Base $\dddot{R}$ zu finden, von welcher sich, bei dieser variablen Menge der Thonerde, eine Vertretung der letzteren hätte annehmen lassen. Da nun in jenen Hornblenden der wachsende Thonerdegehalt mit einer Abnahme der Kieselerde verbunden war, so wurde v. **Bonsdorf** hierdurch zu der Ansicht geführt, dass $\dddot{Al}$ und $\dddot{Si}$ als Säuren einander ersetzen können, und zwar — wie solchenfalls die Rechnung ergab — in dem Verhältnisse von 2 $\dddot{Si}$ zu 3 $\dddot{Al}$. Eine derartige Isomorphie entbehrte zu der Zeit, als sie v. **Bonsdorff**

1) Pogg. Annal. Bd. 68, S. 358—366; Bd. 70, S. 422—430; Bd. 71, S. 453.

2) Eine derartige theilweise Vertretung der Kieselerde durch Thonerde wird durch das Symbol [$\dddot{Si}$] angedeutet.

3) Schweigg. Journ. Bd. 31, S. 414 und Bd. 35, S. 123.

aussprach, aller Analogie und wurde daher lange unbeachtet gelassen. Späterhin angestellte zahlreiche Analysen — nicht allein von thonerdehaltigen Hornblenden und Augiten, sondern auch von anderen thonerdehaltigen Mineralien — haben jedoch die v. Bonsdorff'sche Ansicht in hohem Grade gerechtfertigt. Mehrere dieser Mineralien enthalten zugleich gröfsere oder geringere Mengen basischen Wassers.

In fünf Augiten verschiedener Fundorte fand Kudernatsch 4,02, 4,85, 5,37, 6,00 und 6,47 Proc. Thonerde; Köhler in einem Bronçit 2,34 $\dddot{Al}$ und 1,51 $\dot{H}$; Regnault in fünf Bronçiten von 0 — 3,98 $\dddot{Al}$ und 1,59 — 3,32 $\dot{H}$; Boulanger in einem Diallag 12,6 $\dddot{Al}$ und 5,2 $\dot{H}$; Muir in drei Hypersthenen 0—4,07 $\dddot{Al}$; Dufrénoy in einem Hypersthen 9,31 $\dddot{Al}$ und 2,30 $\dot{H}$.

In drei Hornblenden fand Kudernatsch 4,31, 4,56 und 11,88 $\dddot{Al}$; in zwei Anthophylliten Vopelius und Thomson 0 — 3,20 $\dddot{Al}$ und 1,67 — 3,55 $\dot{H}$.

Sämmtliche diese Augite und Amphibole (inclusive der von v. Bonsdorff analysirten) mit einem Thonerdegehalte zwischen 0 und 13,94 Procent und einem Wassergehalte zwischen 0 und 5,2 Procent geben mit grofser Schärfe die Augit- und die Amphibolformel, nämlich:

$$(\dot{R})^3\,[\dddot{Si}]^2 \text{ und } \dot{R}\,\dddot{Si} + (\dot{R})^3\,[\dddot{Si}]^2,$$

sobald 3 $\dddot{Al}$ isomorph mit 2 $\dddot{Si}$ und $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$ etc. isomorph mit ($\dot{H}$) angenommen wird [1]).

Der Neolith, ein bei Arendal in Norwegen vorkommendes Mineral, ergab in zwei Analysen 7,33—10,27 $\dddot{Al}$ und 4,04 — 6,28 $\dot{H}$, und führte in beiden Fällen — trotz diesem schwankenden Thonerde- und Wassergehalte — sehr genau zur Formel $(\dot{R})^3[\dddot{Si}]^2$. [2])

Einige wasserhaltige Mineralien besitzen neben einer geringen Menge Kieselerde einen sehr beträchtlichen Thonerdegehalt, so dass es in denselben, wenn man die Thonerde zu den Basen rechnet, an einem elektronegativen Bestandtheile mangelt. Selbst wenn man die Thonerde als Säure in Rechnung bringt, ergiebt sich, auf gewöhnlichem Wege, meist keine Formel. Dies ist z. B. der Fall beim Holmit (s. d.) mit 21,4 $\dddot{Si}$, 46,7 $\dddot{Al}$, 4,3 $\dddot{Fe}$ und 3,5 $\dot{H}$ (übrigens 9,8 $\dot{Mg}$ und 12,5 $\dot{Ca}$), beim Seybertit und Xanthophyllit (s. Holmit) mit 17,0 — 16,30 $\dddot{Si}$, 37,5 — 43,95 $\dddot{Al}$, 5,56—0 $\dddot{Fe}$ und 3,6—4,33 $\dot{H}$. Sehr einfache Formeln erhält man dagegen für diese Mineralien, wenn die in Rede stehende Isomorphie dabei berücksichtigt wird.

Man sehe ferner die Artikel Gedrit, Gehlenit, Hornblende, Hypersthen, Pyrosklerit, Schillerspath, Talk. —

Hier möge die bereits oben erwähnte Zusammenstellung mehrerer solcher Mineralformeln folgen, welche sich für wasserhaltige und gewisse thonerdehaltige Mineralien unter der Voraussetzung ergeben, dass $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$, $\dot{Mn}$ etc. isomorph mit 3 $\dot{H}$ = ($\dot{H}$), und dass 2 $\dddot{Si}$ isomorph mit 3 $\dddot{Al}$. Zur Vergleichung dieser Formeln mit den älteren — in denen das Wasser als Hydratwasser und die Thonerde stets als

[1]) Pogg. Annal. Bd. 70, S. 545.
[2]) Pogg. Annal. Bd. 71, S. 285.

Base angenommen wurde — sind letztere daneben gesetzt. Unter jeder Formel befinden sich die dazu gehörigen Sauerstoff-Verhältnisse der Bestandtheile. Die Abkürzungen »Gef. S.« und »Ber. S.« bedeuten: »Gefundener Sauerstoff« (nämlich durch die Analyse gefundener Sauerstoff) und »Berechneter Sauerstoff« (nach der Formel berechneter).

Um möglichst übersichtlich darzulegen, in wie weit das analytische Resultat mit der Formel harmonirt, sind zugleich die Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Sauerstoffgehalten (»Diff.«) angeführt worden.

Zusammenstellung von Mineralformeln nach der älteren und neuen Theorie.

Aeltere Formeln. | **Neue Formeln.**

1) Serpentin.

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Fe}$.

Aeltere Formel: $(2\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 3\dot{H}) + 3\dot{Mg}\dot{H}$

Anmerk. Diese Formel erfordert einen Wassergehalt von 12,87 Proc., während derselbe bei Analysen verschiedener Serpentine zwischen 11,42 (Lychnell) und 21,0 Proc. (Beck) schwankt.

Neue Formel: $(\dot{R})^3 \dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	21,4 :	21,1
Ber. S. =	21,4 :	21,4
Diff. =		÷ 0,3

2) Chrysotil [1].

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Fe}$.

Aeltere Formel: $3(\dot{R}^2\dddot{Si} + \dot{H}) + \dot{Mg}\dot{H}^2$

	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	21,7 :	17,3 :	12,2
Ber. S. =	21,7 :	16,8 :	12,0
Diff. =		+ 0,5	+ 0,2

Neue Formel: $(\dot{R})^3 \dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	21,7 :	21,4
Ber. S. =	21,7 :	21,7
Diff. =		÷ 0,3

3) Dermatin (Ficinus).

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Fe}, \dot{Mn}, \dot{Ca}, \dot{Na}$.

Aeltere Formel: $\dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + 6\dot{H}$

	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	19,7 :	12,0 :	21,0
Ber. S. =	19,7 :	9,9 :	19,7
Diff. =		+ 2,1	+ 1,3

Neue Formel: $(\dot{R})^3 \dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	19,7 :	19,0
Ber. S. =	19,7 :	19,7
Diff. =		÷ 0,7

[1] Der für den Chrysotil angeführte gefundene Sauerstoffgehalt ist der sich aus der Analyse von Delesse ergebende. Rammelsberg (Pogg. Annal. Bd. 71, S. 495.) entwickelt daraus die Formel

$$(\dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + 2\dot{H}) + \dot{Mg}\dot{H},$$

welche allerdings in einiger Harmonie mit der älteren Serpentinformel steht, aber der von Delesse gefundenen Zusammensetzung so wenig entspricht, dass sie unstatthaft wird. Es ist nämlich das Sauerstoff-Verhältniss

	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
nach der Analyse von Delesse =	21,7 :	17,3 :	12,2
nach Rammelsberg's Formel =	21,7 :	14,4 :	10,8.

Aeltere Formeln.	Neue Formeln.

4) Hydrophit (Svanberg).

$\dot{R} = \dot{Fe}, \dot{Mg}, \dot{Mn}$.

$\dot{R}^2\dddot{Si} + 2\dot{H}$ | $(\dot{R})^3\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	18,8 :	13,3 :	14,3
Ber. S. =	18,8 :	12,5 :	12,5
Diff. =		+ 0,8	+ 1,8

	$\dddot{Si}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	18,8 :	18,1
Ber. S. =	18,8 :	18,8
Diff. =		÷ 0,7

5) Deweylit (Shepard).

——————[1] | $(\dot{Mg})^3\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	20,8 :	15,9 :	17,8

	$\dddot{Si}$	$(\dot{Mg})$
Gef. S. =	20,8 :	21,8
Ber. S. =	20,8 :	20,8
Diff. =		+ 1,0

6) Gymnit (Thomson).

$(\dot{Mg}\dddot{Si} + 2\dot{H}) + \dot{Mg}\dot{H}$ | $(\dot{Mg})^3\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	20,9 :	14,6 :	19,2
Ber. S. =	20,9 :	13,9 :	20,9
Diff. =		+ 0,7 :	÷ 1,7

	$\dddot{Si}$	$(\dot{Mg})$
Gef. S. =	20,9 :	21,0
Ber. S. =	20,9 :	20,9
Diff. =		+ 0,1

7) Chlorophäit[2]) (Forchhammer).

$\dot{Fe}\dddot{Si} + 6\dot{H}$ | $(\dot{Fe})^3\dddot{Si}$

8) Kieselmalachit[3]).

$\dot{Cu}^3\dddot{Si}^2 + 6\dot{H}$ | $(\dot{Cu})^3\dddot{Si}$

9) Aphrodit (Berlin).

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Mn}, \dot{Fe}$.

$R^3\dddot{Si}^2 + 2\dot{H}$ | $(\dot{R})^2\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	26,8 :	14,0 :	10,5
Ber. S. =	26,8 :	13,4 :	8,9
Diff. =		+ 0,6	+ 1,6

	$\dddot{Si}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	26,8 :	17,5
Ber. S. =	26,8 :	17,8
Diff. =		÷ 0,3

[1]) Wo sich anstatt einer Formel ein Strich befindet, soll dadurch angedeutet werden, dass die gefundene Zusammensetzung sich entweder durch keine oder durch keine wahrscheinliche Formel ausdrücken liefs.

[2]) Die neue Formel dieses Minerals wurde durch bloſse Umsetzung ($3\dot{H} = \dot{Fe}$) der älteren erhalten.

[3]) Wie beim vorhergehenden Mineral; jedoch $2\dot{H} = \dot{Cu}$.

Aeltere Formeln. **Neue Formeln.**

10) Pyrosklerit (v. Kobell).

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Fe}$.

$2(2\dot{R}^3\dddot{Si} + 2\dddot{Al}\dddot{Si}) + 9\dot{H}$ $(\dot{R})^2[\dddot{Si}]$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$		$[\dddot{Si}]$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	19,5 :	6,3 :	13,4 :	9,8	Gef. S. =	23,7 :	16,6
Ber. S. =	19,5 :	6,5 :	13,0 :	9,8	Ber. S. =	23,7 :	15,8
Diff. =		÷ 0,2	+ 0,4		Diff. =		+ 0,8

11) Pikrophyll (Svanberg).

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Fe}, \dot{Ca}$.

$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\dot{H}$ $(\dot{R})^2\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$		$\dddot{Si}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	25,9 :	13,8 :	8,7	Gef. S. =	25,9 :	16,7
Ber. S. =	25,9 :	12,95 :	8,6	Ber. S. =	25,9 :	17,2
Diff. =		+ 0,85	+ 0,1	Diff. =		÷ 0,5

12) Chonikrit (v. Kobell).

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Ca}, \dot{Fe}$.

$3\dot{R}^3\dddot{Si} + 2\dddot{Al}\dddot{Si} + 6\dot{H}$ $(\dot{R})^2[\dddot{Si}]$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$		$[\dddot{Si}]$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	18,5 :	8,0 :	12,8 :	8,0	Gef. S. =	23,9 :	15,5
Ber. S. =	18,5 :	7,4 :	11,1 :	7,4	Ber. S. =	23,9 :	15,9
Diff. =		+ 0,6	+ 1,7	+ 0,6	Diff. =		÷ 0,4

13) Seybertit (Clemson).

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Ca}, \dot{Fe}$.

$\dot{R}\dddot{Si} + \dot{R}^3\dddot{Al}^2 + \dot{H}$ $(\dot{R})^2[\dddot{Si}]$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$		$[\dddot{Si}]$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	8,8 :	19,3 :	12,4 :	3,2	Gef. S. =	21,65 :	13,72
Ber. S. =	8,8 :	17,6 :	11,8 :	2,9	Ber. S. =	21,65 :	14,4
Diff. =		+ 1,7	+ 0,6	+ 0,3	Diff. =		÷ 0,7

14) Xanthophyllit (Meitzendorf).

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Ca}, \dot{Fe}, \dot{Na}$.

$(3(\dot{R}\dddot{Si} + \dot{R}^3\dddot{Al}^2) + \dot{H}) + \dddot{Al}\dot{H}^3$ (!) $(\dot{R})^2[\dddot{Si}]$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$		$[\dddot{Si}]$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	8,5 :	20,5 :	12,4 :	3,9	Gef. S. =	22,2 :	13,7
Ber. S. =	8,5 :	19,8 :	11,3 :	3,8	Ber. S. =	22,2 :	14,7
Diff. =		+ 0,7	+ 1,1	+ 0,1	Diff. =		÷ 1,0

Aeltere Formeln.	Neue Formeln.

15) Meerschaum (Damour, Berthier).

Von Marokko, Cabanas und Coulommiers.

Aeltere Formeln: ———

Neue Formeln: $(\dot{Mg})^3 \dddot{Si}^2$

Gef. S. verschieden, da die analysirten Meerschaume 10,35 — 20,0 Procent Wasser enthalten.

	$\dddot{Si}$		$(\dot{Mg})$
Gef. S. =	28,2	:	15,1
Ber. S. =	28,2	:	14,1
Diff. =			+ 1,1

16) Neolith (Scheerer).

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Fe}, \dot{Mn}$.

Aeltere Formeln: ———

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	27,2 :	3,4 :	13,6 :	3,6
	24,6 :	4,8 :	12,2 ;	5,6

(Bei zwei Analysen.)

Neue Formeln: $(\dot{R})^3[\dddot{Si}]^2$

	$[\dddot{Si}]$		$(\dot{R})$
Gef. S. =	29,4	:	14,7
Ber. S. =	29,4	:	14,7
Diff. =			

17) Augitischer Talk,

vom Kl. Bernhard und vom St. Foix.

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Fe}, \dot{Ca}$.

Aeltere Formeln: ———

	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	29,6 :	13,5 :	2,7

Neue Formeln: $(\dot{R})^3 [\dddot{Si}]^2$

	$[\dddot{Si}]$		$(\dot{R})$
Gef. S. =	29,6	:	14,4
Ber. S. =	29,6	:	14,8
Diff. =			÷ 0,4

18) Thonerde- und wasserhaltige Augite[1]).

$\dot{R} = \dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe}$.

Aeltere Formeln: ———

Neue Formeln: $(\dot{R})^3 [\dddot{Si}]^2$

Anmerk. Durch zahlreiche Analysen von Augiten mit sehr verschiedenen Thonerde- und Wassergehalten dargethan. (Pogg. Annalen Bd. 70, S. 545).

19) Holmit (Plattner).

$\dot{R} = \dot{Ca}, \dot{Mg}$.

Aeltere Formeln: $\dot{R}\dddot{Si} + \dot{R}\dddot{Al}^2 + \dot{H}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	11,1 :	23,3 :	7,5 :	3,1
Ber. S. =	11,1 :	22,2 :	7.4 :	3,7
Diff. =		+ 1,1	+ 0,1	÷ 0,6

Neue Formeln: $(\dot{R}) [\dddot{Si}]$

	$[\dddot{Si}]$		$(\dot{R})$
Gef. S. =	26,6	:	8,5
Ber. S. =	26,6	:	8,9
Diff. =			÷ 0,4

[1]) Man sehe ferner Gehlenit.

Aeltere Formeln.	Neue Formeln.

20) Grünerde[1],

von Verona.

$\dot{R} = \dot{Fe}, \dot{Mg}, \dot{K}, \dot{Na}.$

Aeltere Formeln: ———

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	26,6 :	3,4 :	8,7 :	5,8

Neue Formeln: $(\dot{R})\,[\dddot{Si}]$

	$[\dddot{Si}]$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	28,9 :	10,6
Ber. S. =	28,9 :	9,6
Diff. =		+ 1,0

21) Asbest (Hess).

Von Pitkaranda.

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Fe}, \dot{Ca}.$

Aeltere Formeln: ———

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	23,7 :	1,4 :	14,8 :	1,8

Neue Formeln: $(\dot{R})^3\dddot{Si} + (\dot{R})^3\,[\dddot{Si}]^2$

	$\dddot{Si}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	24,5 :	15,5
Ber. S. =	24,5 :	16,3
Diff. =		÷ 0,8

22) Antigorit (Schweizer).

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Fe}.$

Aeltere Formeln: $\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + \dot{Mg}\dot{H}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	24,0 :	0,9 :	16,7 :	3,3
Ber. S. =	24,0 :	— :	16,0 :	4,0
Diff. =		+ 0,9	+ 0,7	÷ 0,7

Neue Formeln: $2(\dot{R})^3\dddot{Si} + (\dot{R})^3[\dddot{Si}]^2$

	$[\dddot{Si}]$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	24,6 :	17,8
Ber. S. =	24,6 :	18,5
Diff. =		÷ 0,7

23) Schillerspath[2].

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Fe}, \dot{Ca}, \dot{Mn}.$

Aeltere Formeln: $(3\dot{R}\dddot{Si} + 2\dot{H}) + 2\dot{Mg}\dot{H}$

oder $4\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 3\dot{Mg}\dot{H}^4$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}.\dddot{Cr}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	22,7 :	1,55 :	13,64 :	11,04
Ber. S. =	22,7 :	— :	12,6 :	10,1
	22,7 :	— :	14,2 :	11,3
Diff. =		+ 1,55	+ 1,0 :	+ 0,9
		+ 1,55	÷ 0,6 :	÷ 0,3

Neue Formeln: $2(\dot{R})^3\dddot{Si} + (\dot{R})^3[\dddot{Si}]^2$

	$[\dddot{Si}]$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	24,6 :	17,8
Ber. S. =	24,6 :	18,5
Diff =		÷ 0,7

Anmerk. Diese einfache Formel — 2 Atom Serpentin

[1]) Nach der Analyse von Delesse, welcher auch für die Grünerde von Monte-Baldo die Formel $(\dot{R})\,[\dddot{Si}]$ entwirft. Bibliothèque universelle de Genève, Mai 1848.

[2]) Die erste der älteren Formeln wurde von Rammelsberg (Pogg. Annal. Bd. 71, S. 495) nach Köhler's Analysen, die letztere von Köhler selbst aufgestellt. Bei beiden wurden 4,1 Proc. $\dddot{Al}$ und $\dddot{Cr}$ unberücksichtigt gelassen.

Aeltere Formeln.	Neue Formeln.
	und 1 At. Augit — wird zugleich durch das Vorkommen des Schillerspathes und überhaupt durch die oryktognostische Stellung desselben motivirt.

24) Schweizerit[1]).

$\dot{R} = \dot{M}g,\ \dot{F}e.$

Aeltere Formel: $(\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\dot{H}) + \dot{M}g\dot{H}$

	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	22,8 :	16,5 :	12,1
Ber. S. =	22,8 :	15,2 :	11,4
Diff. =		+ 1,3	+ 0,7

Neue Formel: $2(\dot{R})^3\dddot{Si} + \dot{M}g^2\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	22,8 :	20,5
Ber. S. =	20,8 :	20,3
Diff. =		+ 0,2

25) Retinalith (Thomson).

$\dot{R} = \dot{M}g,\ \dot{N}a.$

Aeltere Formel: $2\dot{N}a\dddot{Si} + \dot{M}g^3\dddot{Si} + 8\dot{H}$

	$\dddot{Si}$	$\dot{N}a$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	20,8 :	4,8 :	7,5 :	17,8
Ber. S. =	20,8 :	4,6 :	6,9 :	18,5
Diff. =		+ 0,2	+ 0,6	÷ 0,7

Neue Formel: $2(\dot{R})^3\dddot{Si} + \dot{N}a^2\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$(\dot{R})$	$\dot{N}a$
Gef. S. =	20,8 :	13,4 :	4,8
Ber. S. =	20,8 :	13,5 :	4,5
Diff. =		÷ 0,1	+ 0,3

26) Spadait (v. Kobell).

Aeltere Formel: $(4\dot{M}g\dddot{Si} + 3\dot{H}) + \dot{M}g\dot{H}$

	$\dddot{Si}$	$\dot{M}g$	$\dot{H}$
Gef. S. =	29,1 :	12,3 :	10,1
Ber. S. =	29,1 :	12,1 :	9,7
Diff. =		+ 0,2	+ 0,4

Neue Formel: $(\dot{M}g)^2\dddot{Si} + \dot{M}g^3\dddot{Si}^2$

	$\dddot{Si}$	$\dot{M}g$
Gef. S. =	29,1 :	15,7
Ber. S. =	29,1 :	16,1
Diff. =		÷ 0,4

27) Pikrosmin (Magnus.)

$\dot{R} = \dot{M}g,\ \dot{F}e.$

Aeltere Formel: $(4\dot{R}\dddot{Si} + \dot{H}) + 2\dot{M}g\dot{H}$

	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	28,1 :	13,6 :	6,5
Ber. S. =	28,1 :	14,05 :	7,0
Diff. =		÷ 0,45	÷ 0,5

Neue Formel: $(\dot{R})^2\dddot{Si} + \dot{R}^3\dddot{Si}^2$

	$\dddot{Si}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	28,1 :	15,8
Ber. S. =	28,1 :	15,6
Diff =		+ 0,2

[1]) Die von **Schweizer** analysirten serpentinähnlichen Mineralien von Mont Rosa, Zermatt und Col de Breona. Erdm. u. March. Journ. Bd. 32, S. 499.

Aeltere Formeln: | Neue Formeln.

28) Monradit (A. Erdmann).

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Fe}$.

Aeltere Formel: $4\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 3\dot{H}$

	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	29,2 :	14,5 :	3,6
Ber. S. =	29,2 :	14,6 :	3,6
Diff. =		÷ 0,1	

Neue Formel: $(\dot{R})^2\dddot{Si} + \dot{R}^3\dddot{Si}^2$

	$\dddot{Si}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	29,2 :	15,7
Ber. S. =	29,2 :	16,2
Diff. =		÷ 0,5

29) Thonerde- und wasserhaltige Hornblenden.

$\dot{R} = \dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe}, \dot{Mn}$.

Aeltere Formel: —

Neue Formel: $\dot{R}\,\dddot{Si} + (\dot{R})^3[\dddot{Si}]^2$

Anmerk. Nach zahlreichen Analysen von Hornblenden mit sehr verschiedenen Thonerde- und Wassergehalten. (Pogg. Annalen Bd. 70, S. 549.)

30) Amphibolitischer Talk[1]).

Von Greiner, St. Gotthardt, Proussiansk, Zillerthal und Chamouny.

Aeltere Formel: $3\dot{Mg}\dddot{Si} + \dot{Mg}^3\dddot{Si}^2$

Anmerk. Ein von 0,04—6,0 Procent gehenden Wassergehalt dieser Talke wurde unberücksichtigt gelassen.

Neue Formel: $\dot{Mg}\dddot{Si} + (\dot{Mg})^3\dddot{Si}^2$

	$\dddot{Si}$	$(\dot{Mg})$
Gef. S. =	32,2 :	13,9
Ber. S. =	32,2 :	14,3
Diff. =		÷ 0,4

31) Meerschaum (Lychnell).

Aus der Levante.

Aeltere Formel: $\dot{Mg}\dddot{Si} + \dot{H}$

	$\dddot{Si}$	$\dot{Mg}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	31,6 :	11,2 :	10,0
Ber. S. =	31,6 :	10,5 :	10,5
Diff. =		+ 0,7	÷ 0,5

Neue Formel: $\dot{Mg}\dddot{Si} + (\dot{Mg})^3\dddot{Si}^2$

	$\dddot{Si}$	$(\dot{Mg})$
Gef. S. =	31,6 :	14,5
Ber. S. =	31,6 :	14,0
Diff. =		+ 0,5

32) Krokydolith (Stromeyer).

$\dot{R} = \dot{Fe}, \dot{Na}, \dot{Mg}$.

Aeltere Formel: $\dot{Na}^3\dddot{Si}^4 + 3\dot{Fe}^3\dddot{Si}^2 + x\dot{H}$

	$\dddot{Si}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	26,6 :	10,4 :	4,26
Ber. S. =	26,6 :	10,6 :	?
Diff. =		÷ 0,2	?

Neue Formel: $3\dot{R}\dddot{Si} + 2(\dot{R})^3\dddot{Si}^2$

	$\dddot{Si}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	26,6 :	11,8
Ber. S. =	26,6 :	11,4
Diff. =		+ 0,4

1) Nach den Analysen von Klaproth, Vauquelin, v. Kobell, Delesse und Marignac.

Aeltere Formeln.	Neue Formeln.

33) Cronstedit (Steinmann).

$\dot{R} = \dot{Fe}, \dot{Mg}$.

Aeltere Formeln	Neue Formeln
$\dot{R}^3 \dddot{Si} + \dddot{\overline{Fe}}\dot{\overline{H}}^3$	$(\dot{R})^3\dddot{Si} + (\dot{R})\dddot{\overline{Fe}}$

34) Chlorit (v. Kobell, Varrentrapp und Brüel).

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Fe}$.

$\dot{R}^3\dddot{Si} + \dddot{\overline{Al}}\dddot{Si} + 2\dot{Mg}\dot{\overline{H}}^2$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\overline{Al}}$	$\dot{R}$	$\dot{\overline{H}}$
Gef. S. =	16,3 :	7,9 :	14,4 :	11,0
Ber. S. =	16,3 :	8,15 :	13,6 :	10,9
Diff. =		÷0,25	+0,8	+0,1

$2(\dot{R})^3\dddot{Si} + (\dot{R})\dddot{\overline{Al}}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\overline{Al}}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	16,3 :	7,9 :	18,1
Ber. S. =	16,3 :	8,15 :	19,0
Diff. =		÷0,25	÷0,9

Anmerk. Delesse fand bei Untersuchung eines nur 0,6 $\dot{Fe}$ enthaltenden Chlorites von St. Mauléon das Sauerstoff-Verhältniss:

$\dddot{Si}$	$\dddot{\overline{Al}}$	$(\dot{Mg})$
16,7 :	8,6 :	18,5.

35) Thuringit (Rammelsberg.)

$3\dot{Fe}^3\dddot{Si} + \dddot{\overline{Fe}}^2\dddot{Si} + 12\dot{\overline{H}}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\overline{Fe}}$	$\dot{Fe}$	$\dot{\overline{H}}$
Gef. S. =	11,7 :	6,6 :	10,0 :	10,6
Ber. S. =	11,7 :	5,9 :	8,8 :	11,7
Diff. =		+0,7	+1,2	÷1,1

$2(\dot{Fe})^3\dddot{Si} + (\dot{R})\dddot{\overline{Fe}}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\overline{Fe}}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	11,7 :	6,6 :	13,5
Ber. S. =	11,7 :	5,9 :	13,7
Diff. =		+0,7	÷0,2

36) Chloritschiefer (Varrentrapp).

———

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\overline{Al}}$	$\dot{Mg}$	$\dot{\overline{H}}$
Gef. S. =	16,4 :	5,7 :	16,5 :	8,3

$3(\dot{Mg})^3\dddot{Si} + (\dot{Mg})\dddot{\overline{Al}}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\overline{Al}}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	16,4 :	5,7 :	19,3
Ber. S. =	16,4 :	5,5 :	18,2
Diff. =		+0,2	+1,1

Anmerk. Die Analyse ergab 2 Procent Verlust.

37) Ripidolith[1]) (Varrentrapp, v. Kobell.)

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Fe}$.

$\dot{R}^3\dddot{Si} + \dddot{\overline{Al}}\dddot{Si} + 3\dot{Mg}\dot{\overline{H}}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\overline{Al}}$	$\dot{R}$	$\dot{\overline{H}}$
Gef. S. =	13,7 :	9,0 :	13,4 :	9,3
Ber. S. =	13,7 :	6,85 :	13,7 :	6,85
Diff. =		+2,15	÷0,3	+2,45

$3(\dot{R})^3\dddot{Si} + 2(\dot{R})\dddot{\overline{Al}}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\overline{Al}}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	13,7 :	9,0 :	16,5
Ber. S. =	13,7 :	9,1 :	16,7
Diff. =		÷0,1	÷0,2

[1]) Die erste der beiden angeführten älteren Formeln (Rammelsberg's Handwörterbuch S. 157 und Pogg. Annal. Bd. Bd. 71, S. 498.) dürfte wohl auf einem Irrthum beruhen.

Aeltere Formeln. | Neue Formeln.

oder $3\dot{R}^2\dddot{Si} + 2\dot{Mg}\dddot{Al} + 6\dot{H}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	13,7 :	9,0 :	13,4 :	9,3
Ber. S. =	13,7 :	9,1 :	12,2 :	9,1
Diff. =		÷0,1	+ 1,2	+0,2

38) Pennin (Schweizer).

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Fe}$.

Aeltere Formel: $R^3Si^2 + \dddot{Al}\dddot{Si}^2 + 7\dot{Mg}\dot{H}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	17,4 :	4,4 :	15,6 :	10,2
Ber. S. =	17,4 :	4,4 :	14,5 :	10,2
Diff. =			+ 1,1	

Neue Formel: $4(\dot{R})^3\dddot{Si} + (\dot{R})\dddot{Al}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$(\dot{R})$
Gef S. =	17,4 :	4,4 :	19,0
Ber. S =	17,4 :	4,4 :	19,0
Diff. =			

39) Glimmer von Iviken (Svanberg).

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{K}, CaF$.

Aeltere Formel: ———

	$\dddot{Si}$	$\dddot{R}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	37,0 :	7,7 :	2,4 :	1,2

Neue Formel: $(\dot{R})\dddot{Si}^2 + \dddot{R}\dddot{Si}^3$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{R}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	37,0 :	7,7 :	2,8
Ber. S. =	37,0 :	7,4 :	2,5
Diff. =		+0,3	+0,3

40) Glimmer von Bråttstad (Svanberg).

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{K}, MgF$.

Aeltere Formel: ———

	$\dddot{Si}$	$\dddot{R}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	33,1 :	12,7 :	1,2 :	2,1

Neue Formel: $(\dot{R})\dddot{Si} + 2\dddot{R}\dddot{Si}^2$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{R}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	33,1 :	12,7 :	1,9
Ber. S. =	33,1 :	13,2 :	2,2
Diff. =		÷0,5	÷0,3

41) Glimmer von Broddbo[1]) (Svanberg).

$\dot{R} = \dot{K}, KF$.

Aeltere Formel: ———

	$\dddot{Si}$	$\dddot{R}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	24,9 :	16,6 :	1,7 :	3,0

Neue Formel: $(\dot{R})\dddot{Si} + 2\dddot{R}\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{R}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	24,9 :	16,6 :	2,7
Ber. S. =	24,9 :	16,6 :	2,7
Diff. =			

[1]) In naher Uebereinstimmung mit den Glimmern von Utön, Kimito, Fahlun und Ochotzk.

Aeltere Formeln. | Neue Formeln.

42) Pinit von Penig (Scott).

$\dot{R} = \dot{K}, \dot{Mn}$.

Aeltere Formeln:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	24,9 :	16,0 :	2,0 :	3,0

Neue Formeln: $(\dot{R})\dddot{Si} + 2\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	24,9 :	16,0 :	3,0
Ber. S. =	24,9 :	16,6 :	2,8
Diff. =		÷0,6	+0,2

43) Ottrelit (Damour).

$\dot{R} = \dot{Fe}, \dot{Mn}$.

Aeltere Formeln: $\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si} + 3\dot{H}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{Al}}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	22,5 :	11,5 :	6,0 :	5,0
Ber. S. =	22,5 :	11,25 :	5,6 :	5,6
Diff. =		+ 0,25	+0,4	÷0,6

Neue Formeln: $(\dot{R})^2\dddot{Si} + \dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	22,5 :	11,5 :	7,7
Ber. S. =	22,5 :	11,25 :	7,5
Diff. =		+ 0,25	+0,2

44) Talcit (Short, Tennant).

$\dot{R} = \dot{Fe}, \dot{Ca}, \dot{Mn}, \dot{Mg}$.

Anmerk. Short fand 2,00, Tennant 6,25 Proc. $\dot{H}$.

Neue Formeln: $(\dot{R})^2\dddot{Si} + 2\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{Al}}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	23,5 :	16,1 :	5,3
Ber. S. =	23,5 :	15,7 :	5,2
Diff. =		+0,4	+0,1

45) Glimmer von Rosendal (Svanberg).

$\dot{R} = \dot{Fe}, \dot{Mg}, \dot{K}, \dot{Ca}, \dot{Mn}$, CaF.

Aeltere Formeln:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{Al}}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	23,1 :	7,9 :	10,2 :	1,0

Neue Formeln: $2(\dot{R})^2\dddot{Si} + \dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{Al}}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	23,1 :	7,9 :	10,5
Ber. S. =	23,1 :	7,7 :	10,3
Diff. =		+0,2	+0,2

46) Glimmer von Pargas (Svanberg).

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{K}, \dot{Mn}, \dot{Ca}$, CaF.

Aeltere Formeln:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	22,1 :	13,3 :	5,6 :	3,0

Neue Formeln: $3(\dot{R})^2\dddot{Si} + 4\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	22,1 :	13,3 :	6,6
Ber. S. =	22,1 :	12,6 :	6,3
Diff. =		+0,7	+0,3

Anmerk. Die Analyse hat 1,2 Proc. Verlust ergeben.

Aeltere Formeln. Neue Formeln.

47) Glimmer von Monroe[1]) (v. Kobell).

$\dot{R} = \dot{M}g, \dot{K}, \dot{F}e, MgF.$

$\dot{R}^3\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$\dot{R}$	$\dot{\bar{H}}$
Gef. S. =	20,8 :	9,9 :	9,8 :	3,8
Ber. S. =	20,8 :	10,4 :	10,4 :	—
Diff. =		÷0,5	÷0,6	+3,8

$(\dot{R})^3\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	20,8 :	9,9 :	11,1
Ber. S. =	20,8 :	10,4 :	10,4
Diff. =		÷0,5	+0,7

48) Fahlunit, Esmarkit, Pyrargillit[2]).

$\dot{R} = \dot{M}g, \dot{F}e, \dot{M}n, \dot{N}a.$ $\dot{R} = \dot{M}g, \dot{F}e.$ $\dot{R} = \dot{F}e, \dot{M}g, \dot{K}, \dot{N}a.$

Anmerk. Nach der älteren Ansicht erhalten diese drei einander in mehrfacher Beziehung nahe stehenden Mineralien ganz verschiedene Formeln. Ihre respectiven Wassergehalte wurden nämlich zu 9,0, 5,5 und 15,5 Proc. gefunden.

$(\dot{R})^3\dddot{Si} + 2\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$(\dot{R})$	
Gef. S. =	22,9 :	14,1 :	7,3	(Fahlunit)
	23,9 :	15,0 :	7,4	(Esmarkit)
	22,8 :	13,5 :	7,3	(Pyrargillit)
Ber. S. =	22,5 :	15,0 :	7,5	

49) Praseolith (A. Erdmann).

$\dot{R} = \dot{M}g, \dot{F}e.$

$\dot{R}^3\dddot{Si} + 2\dddot{\bar{A}l}\dddot{Si} + 3\dot{\bar{H}}$	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{A}l}$	$\dot{R}$	$\dot{\bar{H}}$
Gef. S. =	21,3 :	13,5 :	7,0 :	6,6
Ber. S. =	21,3 :	14,2 :	7,1 :	7,1
Diff. =		÷0,7	÷0,1	÷0,5

$2(\dot{R})^3\dddot{Si} + 3\dddot{\bar{A}l}\dddot{Si}$	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{A}l}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	21,3 :	13,5 :	9,2
Ber. S. =	21,8 :	12,8 :	8,5
Diff. =		+0,7	+0,7

50) Gilbertit (Lehunt).

$\dot{R} = \dot{C}a, \dot{M}g.$

$2\dddot{\bar{R}}\dddot{Si} + \dot{\bar{H}}(?)$	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$\dot{R}$	$\dot{\bar{H}}$
Gef. S. =	23,5 :	19,5 :	1,9 :	3,8
Ber. S. =	23,5 :	23,5 :	— :	3,9
Diff. =		÷4,0	+1,9	÷0,1

$(\dot{R})^3\dddot{Si} + 6\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	23,5 :	19,5 :	3,2
Ber. S. =	23,5 :	20,2 :	3,3
Diff. =		÷0,7	÷0,1

Anmerk. 2 Proc. Verlust.

[1]) In naher Uebereinstimmung mit den Glimmern von Miask und Karosulik.

[2]) Nach den Analysen von Trolle-Wachtmeister, A. Erdmann und Nordenskjold.

Aeltere Formeln. Neue Formeln.

51) Roselan (Svanberg).

$\dot{R} = \dot{K}, \dot{Ca}, \dot{Mg}$.

Aeltere Formel: $(\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 6\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}) + 6\dot{\bar{H}}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{Al}}$	$\dot{R}$	$\dot{\bar{H}}$
Gef. S. =	23,3 :	16,4 :	3,0 :	5,8
Ber. S. =	23,3 :	17,5 :	2,9 :	5,8
Diff. =		÷1,1	+0,1	

Neue Formel: $(\dot{R})^2\dddot{Si} + 2\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{Al}}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	23,3 :	16,4 :	4,9
Ber. S. =	23,3 :	15,6 :	5,2
Diff. =		+0,8	÷0,3

52) Polyargit (Svanberg).

$\dot{R} = \dot{K}, \dot{Ca}, \dot{Mg}$.

Aeltere Formel: $\dot{R}^3\dddot{Si} + 5\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si} + 4\dot{\bar{H}}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{Al}}$	$\dot{R}$	$\dot{\bar{H}}$
Gef. S. =	22,9 :	16,7 :	3,2 :	4,7
Ber. S. =	22,9 :	16,35 :	3,3 :	4,4
Diff. =		+0,35	÷0,1	+0,3

Neue Formel: $(\dot{R})^2\dddot{Si} + 2\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{Al}}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	22,9 :	16,7 :	4,8
Ber. S. =	22,9 .	15,3 :	5,1
Diff. =		+1,4	÷0,3

53) Nephrit (Kastner).

Aeltere Formel: $3\dot{Mg}^2\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$\dot{Mg}$	$\dot{\bar{H}}$
Gef. S. =	26,2 :	6,4 :	12,3 :	2,45
Ber. S. =	26,2 :	6,55 :	13,1 :	—
Diff. =		÷0,15	÷0,8	+2,45

Neue Formel: $3(\dot{Mg})^2\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$(\dot{Mg})$
Gef. S. =	26,2 :	6,4 :	13,1
Ber. S. =	26,2 :	6,55 :	13,1
Diff. =		÷0,15	

54) Aspasiolith (Scheerer).

$\dot{R} = \dot{Mg}, \dot{Fe}$.

Aeltere Formel: ———

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{Al}}$	$\dot{R}$	$\dot{\bar{H}}$
Gef. S. =	26,18 :	15,12 :	3,63 :	5,98

Neue Formel: $(\dot{R})^3\dddot{Si}^2 + 3\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{Al}}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	26,18 :	15,12 :	5,63
Ber. S. =	26,18 :	15,71 :	5,24
Diff. =		÷0,59	+0,39

55) Rhodalith (Thomson).

$\dot{R} = \dot{Ca}, \dot{Mg}$.

Aeltere Formel: $\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}^4 + 9\dot{\bar{H}}$ (?)

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$\dot{R}$	$\dot{\bar{H}}$
Gef. S. =	29,0 :	7,4 :	0,6 :	19,6
Ber. S. =	29,0 :	7,25 :	— :	21,75
Diff. =		+0,15	+0,6	÷2,15

Neue Formel: $3(\dot{R})\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	29,0 :	7,4 :	7,1
Ber. S. =	29,0 :	7,25 :	7,25
Diff. =		+0,15	÷0,15

Aeltere Formeln. Neue Formeln.

56) Beaumontit (Delesse).

$\dot{R} = \dot{C}a, \dot{M}g, \dot{F}e.$

$\dot{R}\dddot{Si}^2 + \dddot{Al}\dddot{Si}^3 + 5\dot{H}$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
Gef. S. =	33,3 :	6,6 :	2,2 :	11,9
Ber. S. =	33,3 :	6,7 :	2,2 :	11,0
Diff. =		÷0,1		+0,9

$3(\dot{R})\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}^2$

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$(\dot{R})$
Gef. S. =	33,3 :	6,6 :	6,2
Ber. S. =	33,3 :	6,7 :	6,7
Diff. =		÷0,1	÷0,5

Unter den in vorstehender Tabelle zusammengestellten 56 Species befinden sich die am häufigsten vorkommenden und von anerkannt tüchtigen Analytikern untersuchten wasser- und talkerdehaltigen Mineralien. Es befinden sich darunter die Gruppen der Amphibole (von 0—3,55 Proc. Wasser und 0—11,88 Proc. Thonerde), der Augite (von 0—5,2 Proc. $\dot{H}$ und 0 — 13,94 Proc. $\dddot{Al}$), der Serpentine und serpentinähnlichen Mineralien (von 12,27—42,15 Proc. $\dot{H}$). Was die ältere Theorie — welche alles chemisch gebundene Wasser als Hydratwasser und die Thonerde stets als Base betrachtet — zu leisten vermag, wenn sie auf diese Mineralien angewendet wird, ergiebt sich bei der Betrachtung jener Zusammenstellung. Wir gelangen hierbei zu folgenden Resultaten.

1) Für 18 dieser Mineralspecies hat die ältere Therorie keine Formeln aufgestellt.

2) Für 10 Mineralspecies hat dieselbe zwar Formeln entworfen, aber von so abnormer Gestalt und so wenig mit der gefundenen Zusammensetzung übereinstimmend, dass sie so gut wie keine Formeln sind. Man sehe: Serpentin (1), Gymnit (6), Chonikrit (12), Seybertit (13), Schillerspath (23), Schweizerit (24), Krokydolith (32), Thuringit (35), Ripidolith (37) und Rhodalith (55).

3) Für andere 10 Mineralspecies hat sie Formeln aufgestellt, welche zwar die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung mehr oder weniger genau ausdrücken, wegen ihres complicirten und unwahrscheinlichen Habitus aber unstatthaft werden. Chrysotil (2), Pyrosklerit (10), Xanthophyllit (14), Retinalith (25), Spadait (26), Pikrosmin (27), Monradit (28), Pennin (38) Polyargit (52) und Beaumontit (56).

4) Für 7 Mineralspecies hat sie Formeln construirt, an deren Habitus sich nichts aussetzen lässt, welche aber in so geringem Grade mit der ermittelten chemischen Zusammensetzung harmoniren, dass auch sie verworfen werden müssen. Dermatin (3), Hydrophit (9), amphibolitischer Talk (29), Glimmer von Monroe (47), Gilbertit (50) und Nephrit (53).

5) Für 11 Mineralien endlich ist es dieser Theorie mehr oder weniger geglückt, gut gestaltete und mit den analytischen Resultaten übereinstimmende Formeln ausfindig zu machen. Bei 6 dieser Species wurden aber von der neuen Theorie einfache Formeln aufgestellt, welche noch besser als die der älteren Theorie, und bei 5 dieser Species Formeln, welche eben so gut wie die der älteren mit der gefundenen Zusammensetzung harmoniren. Die ersteren 6 Mineralien sind: Pikrophyll (11), Holmit (19), Antigorit (22), Meerschaum aus der Levante

(31), Ottrelit (43) und Roselan (51); die anderen 5: Chlorophäit (7), Kieselmalachit (8), Cronstedit (33), Chlorit (34) und Praseolith (49).

Es ist folglich der Erklärungs-Versuch, welchen die ältere Theorie hinsichtlich der chemischen Constitution dieser wasser- und talkerdehaltigen Mineralien unternommen hat, zu einem *Testimonium impotentiae* für dieselbe geworden. Dagegen bewährte sich, wie aus obiger Tabelle zu ersehen, die neue Theorie in einem Grade, welcher derselben ihren Standpunkt sicherlich über den einer bloſsen Hypothese anweist. Die von ihr aufgestellten Formeln weichen nur in sehr wenigen Fällen erheblich von der gefundenen Zusammensetzung ab [1]; sie besitzen dabei einfache und unter einander harmonische Gestalten, an welche wir durch die Constitution der nicht wasserhaltigen und derjenigen Mineralien gewöhnt sind, in denen die Thonerde als Base auftritt; endlich aber werden durch ihre Aehnlichkeit Mineralspecies zu Gruppen vereinigt, welche einander auch in anderen Beziehungen nahe stehen.

Dass die ältere Theorie auf die wasserhaltigen Talk-Silikate und gewisse thonerdehaltige Mineralien keine Anwendung findet, dürfte hierdurch als erwiesen zu betrachten seyn. In Betreff der neuen Theorie bleibt den Gegnern derselben schwerlich ein anderer Ausweg übrig, als die Uebereinstimmung mit den vorhandenen Thatsachen für einen Zufall zu erklären. Einen Zufall aber, der sich so oft und unfehlbar wiederholt, pflegt man Gesetz zu nennen.

Auſser den angeführten, für die polymer-isomorphe Vertretung der Talkerde etc. durch Wasser sprechenden Thatsachen giebt es noch mehrere andere, von denen diese Theorie unterstützt wird. Es sind dies hauptsächlich folgende: 1) Die Zusammensetzung gewisser amorpher wasserhaltiger Silikate, wie Steinmarke, Nontronite, Bole, Halloysite, Tuesite etc. [2]. 2) Die Zusammensetzung mehrerer wasserhaltiger Borate, Phosphate, Arseniate und Sulphate [3]. 3) Die chemische Constitution der wasserhaltigen Magnesia-Carbonate [4]. 4) Die chemische Constitution des gewässerten kohlensauren Kalkes [5]. — Ferner sehe man den Artikel Formeln, mineralogische. —

In Folge einer bis jetzt schon zu nicht geringer Zahl angewachsenen Summe von Beobachtungen gewinnt es den Anschein, als werde sich das von dem polymeren Isomorphismus beherrschte Feld später noch nach mehreren anderen Richtungen erweitern. Wenn es auch vor der Hand, aus Mangel an genauen Untersuchungen, nicht möglich ist, alle diese Richtungen klar zu sehen, so dürfte sich doch eine derselben so entschieden herausstellen, dass sie einer näheren Betrachtung nicht unwerth erscheint. Einige hierher gehörige Beispiele werden diese Meinung rechtfertigen.

Speiskobalt, $Co\dot{A}s$, und Tesseralkies, $Co_2\dot{A}s_3$, besitzen gleiche Krystallform. Es lässt sich also gewissermaſsen in diesem Falle As_2 isomorph mit As_3 betrachten.

[1] Nur bei 4 Mineralien von 56 kommen bei den neuen Formeln Sauerstoff-Differenzen vor, welche 1,0 übersteigen; bei zweien dieser 4 Mineralien sind sie jedoch nur 1,1. Erhebliche Differenzen zeigen sich bloſs bei der Gruppe des Fahlunit (48) und beim Polyargit (52).

[2] Pogg. Ann. Bd. 68, S. 349—354; Bd. 71, S. 451—452 und S. 455—457.

[3] Pogg. Annal. Bd. 68, S. 354—367; Bd. 70, S. 422—430; Bd. 71, S. 453—454.

[4] Pogg. Annal. Bd. 68, S. 376—381.

[5] Pogg. Annal. Bd. 68, S. 381—383.

Die verschiedenen Feldspäthe krystallisiren zwar nach verschiedenen Krystallsystemen (dem monoklinoëdrischen, triklinoëdrischen und vielleicht selbst diklinoëdrischen Systeme), allein ihre Formen stehen einander demungeachtetet kaum ferner, als die vieler für isomorph angesprochenen Körper. Nun lässt sich ihre chemische Zusammensetzung folgendermafsen auffassen.

Atome von			
$\dot{R}$	$\dddot{Al}$	$\dddot{Si}$	
3	3	4	= Anorthit.
3	3	6	= Labrador, Ryakolith.
3	3	8	= Andesin.
3	3	9	= Oligoklas.
3	3	12	= Orthoklas, Albit.

Hiernach sind die Feldspäthe verschiedene Sättigungsstufen eines aus gleichen Atomen $\dot{R}$ und $\dddot{Al}$ bestehenden Radikals, und man kann für diese Fälle eine Isomorphie von $\dddot{Si}^4$, $\dddot{Si}^6$, $\dddot{Si}^8$, $\dddot{Si}^9$ und $\dddot{Si}^{12}$ postuliren [1]).

Augit, $\dot{R}^3\dddot{Si}^2$, und Jeffersonit (Keating), $\dot{R}\dddot{Si}$, scheinen gleiche Krystallform zu haben [2]). Dies führt — da $\dot{R}\dddot{Si} = \dot{R}^3\dddot{Si}^3$ — zur Annahme, dass $\dddot{Si}^2$ isomorph mit $\dddot{Si}^3$. — (Aus der Isomorphie von $\dot{R}^3\dddot{Si}^2$ und $\dot{R}\dddot{Si}$ würde sich zugleich die Verwandtschaft der Krystallformen des Augit, $\dot{R}^3\dddot{Si}^2$, und der der Hornblende, $\dot{R}\dddot{Si} + \dot{R}^3\dddot{Si}^2$, erklären.)

Anscheinend besitzen auch Beaumontit, $3(\dot{R})\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}^2$, und Rhodalith, $3(\dot{R})\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}$, übereinstimmende Krystallgestalten; und zwar tetragonale. $\dddot{Si}$ träte solchenfalls isomorph mit $\dddot{Si}^2$ auf.

Die Skapolithgruppe einerseits und der Cordierit nebst den ihm verwandten Mineralien andererseits bilden hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung zwei Reihen von merkwürdiger Analogie, welche nur dadurch von einander verschieden sind, dass $\dot{R}$ in der Skapolithgruppe von der Kalkreihe, und $\dot{R}$ in der Cordieritgruppe von der Magnesiareihe gebildet wird. Hierauf beruht die verschiedene Krystallform beider stöchiometrisch fast identischen Gruppen.

Cordieritgruppe. (Rhombische Krystallform.)		Skapolithgruppe [3]). (Tetragonale Krystallform.)	
Cordierit . . .	$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 3\dddot{R}\dddot{Si}$	$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 3\dddot{R}\dddot{Si}$	(1)
Aspasiolith . .	$(\dot{R})^3\dddot{Si}^2 + 3\dddot{R}\dddot{Si}$		
Pinit	$(\dot{R})^3\dddot{Si}^2 + 2\dddot{R}\dddot{Si}$	$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\dddot{R}\dddot{Si}$	(2)
Weifsit . . .	$(\dot{R})^3\dddot{Si}^2 + 2\dddot{R}\dddot{Si}^2$		

1) Pogg. Annal. Bd. 68, S. 337.

2) Edinb. phil. Journ. VII, p. 317. Berz. Jahresb. III., S. 148. Annal. des mines VII, p. 415. Schweigg. Journ. 36, S. 181. —

3) Die Formel (1) gilt für Bytownit und Barsowit; die Formel (2) besonders für die Skapolithe von Malsjö, Hirvesalo, Hessekulla, Arendal und Bolton; die Formel (3) für den Skap. von Petteby; (4) für die Skap. vom Vesuv und Bocksäter (Ost-Gothland); (5) für die Skap. von Tunaberg, Pargas und Ersby; (6) für einen anderen Skap. von Ersby. (S. Rammelsberg's Handwörterbuch).

Cordieritgruppe. (Rhombische Krystallform.)		Skapolithgruppe. (Tetragonale Krystallform.)	
Gigantolith . .	$(\dot{R})^3\dddot{Si}^2 + 4\dddot{R}\dddot{Si}$	$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 4\dddot{R}\dddot{Si}$	(3)
Fahlunit (Esmarkit)	$(\dot{R})^3\dddot{Si} + 2\dddot{R}\dddot{Si}$	$\dot{R}^3\dddot{Si} + 2\dddot{R}\dddot{Si}$	(4)
Praseolith . . .	$2(\dot{R})^3\dddot{Si} + 3\dddot{R}\dddot{Si}$	$\dot{R}^3\dddot{Si} + 3\dddot{R}\dddot{Si}$	(5)
Chlorophyllit . .	$(\dot{R})^2\dddot{Si} + \dddot{R}\dddot{Si}$.	$\dot{R}^2\dddot{Si} + 2\dddot{R}\dddot{Si}$	(6)

Alle Species der Cordieritgruppe sind unter einander isomorph und die der Skapolithgruppe ebenfalls. Es lässt sich nun erklären die Isomorpie von

		durch Annahme von			
Cordierit und Aspasiolith	mit Pinit	$3\dddot{R}\dddot{Si}$	isomorph	mit	$2\dddot{R}\dddot{Si}$
Pinit . . .	» Weifsit	$\dddot{Si}$	»	»	$\dddot{Si}^2$
Pinit . . .	» Gigantolith	$2\dddot{R}\dddot{Si}$	»	»	$4\dddot{R}\dddot{Si}$
Pinit . . .	» Fahlunit	$\dddot{Si}^2$	»	»	$\dddot{Si}$
Cordierit und Aspasiolith	» » Praseolith	$(\dot{R})^3$	»	»	$(\dot{R})^6$
Pinit . . .	» Chlorophyllit	$(\dot{R})^3$	»	»	$(\dot{R})^4$

Folglich wird die Isomorphie der ganzen Cordieritgruppe erklärt durch die Annahme folgender drei Reihen von polymer-isomorphen Körpern:

$$2\dddot{R}\dddot{Si},\ 3\dddot{R}\dddot{Si},\ 4\dddot{R}\dddot{Si}$$
$$\dddot{Si},\ \dddot{Si}^2$$
$$(\dot{R})^3,\ (\dot{R})^4,\ (\dot{R})^6.$$

Eine ganz analoge Bewandniss hat es mit der Isomorphie der zur Skapolithgruppe gehörigen Mineralspecies [1]).

Hermann [2]) hat durch eine interessante Berechnung gezeigt, dass die bei gleicher Krystallform bekanntlich verschieden zusammengesetzten Staurolithe ihrer chemischen Constitution nach von dreierlei Art sind, nämlich:

1. $\dddot{R}^2\dddot{Si}$
2. $\dddot{R}^5\dddot{Si}^4$
3. $3\dddot{R}^2\dddot{Si} + \dddot{R}^5\dddot{Si}^4$

} isomorph (Rhomb. Prism. v. 129° 20′)

In gleicher Weise fand er bei den verschiedenen Andalusiten:

1. $3\dddot{R}^2\dddot{Si} + \dddot{R}^5\dddot{Si}^4$
2. $\dddot{R}^3\dddot{Si}^2$
3. $\dddot{R}^2\dddot{Si} + 3\dddot{R}^5\dddot{Si}^4$

} isomorph (Rhomb. Prisma v. 91° 33′)

und bei den verschiedenen Cyaniten:

1. $\dddot{R}^2\dddot{Si}$
2. $3\dddot{R}^2\dddot{Si} + \dddot{R}^5\dddot{Si}^4$
3. $\dddot{R}^3\dddot{Si}^2$
4. $\dddot{R}^5\dddot{Si}^4$

} isomorph (triklinoëdrisch).

1) Pogg. Annal. Bd. 73, S. 176. Auch Erdm. u. March. Journ. Bd. 43, S. 29.
2) Erdm. u. March. Journ. Bd. 43, S. 53.

Alle diese Mineralien sind also zusammmengesetzt aus den Verbindungs-Elementen

$$\dddot{\bar{R}}^2\dddot{Si},\ \dddot{\bar{R}}^3\dddot{Si}^2 \text{ und } \dddot{\bar{R}}^5\dddot{Si}^4.$$

Krystallisiren diese gleich, so ist auch die gleiche Krystallform der Mineralien erklärt, welche durch sie constituirt werden. Hermann glaubt hierauf, wie auf einigen analogen Fällen, die Annahme einer besonderen Art des Isomorphismus, welchen er heteromeren Isomorphismus nennt, begründen zu müssen. Ohne ein Gesetz für denselben nachzuweisen, lässt er ihn überall eintreten, wo Isomorphie bei ungleicher stöchiometrischer Constitution stattfindet. Bei näherer Betrachtung ergiebt sich jedoch, dass der heteromere Isomorphismus, so weit er sich bis jetzt auf Gesetze zurückführen lässt, mit dem polymeren coïncidirt. So auch im vorliegenden Falle. Es ist nämlich:

$$\dddot{\bar{R}}^3\dddot{Si}^2 = \dddot{\bar{R}}^2\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$$
$$\text{und } \dddot{\bar{R}}^5\dddot{Si}^4 = \dddot{\bar{R}}^2\dddot{Si} + 3\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}.$$

Folglich reduciren sich die Verbindungs-Elemente, aus welchen man die in Rede stehenden Mineralien zusammengesetzt betrachten kann, auf folgende zwei:

$$\dddot{\bar{R}}^2\dddot{Si} \text{ und } \dddot{\bar{R}}\dddot{Si},$$

und man braucht nur diese als gleich krystallisirend vorauszusetzen, um darin den Schlüssel zur Isomorphie der Mineralien jener drei Gruppen zu haben. Da nun $\dddot{\bar{R}}\dddot{Si} = \dddot{\bar{R}}^2\dddot{Si}^2$ gesetzt werden kann, so ergiebt sich als einzige Annahme zur Erklärung dieser Isomorphie: $\dddot{Si}$ polymer-isomorph mit $\dddot{Si}^2$.

Fassen wir alle diese Thatsachen zusammen, welche leicht noch durch Beispiele analoger Art vermehrt werden könnten, so führen sie zu dem ganz einfachen und allgemeinen Satze: Eine Verbindung $A + nB$ kann in gewissen Fällen polymer-isomorph mit einer Verbindung $A + mB$ seyn.

Der Speiskobalt ist $= Co + 2As$, der damit isomorphe Tesseralkies $= Co + 3As$. — Die verschiedenen Feldspäthe lassen sich ausdrücken durch

$$(3\dot{R} + 3\dddot{\bar{R}}) + 4\dddot{Si} = 3\dot{R}\dddot{Si} + (\dddot{\bar{R}}^3 + \dddot{Si})$$
$$(3\dot{R} + 3\dddot{\bar{R}}) + 6\dddot{Si} = 3\dot{R}\dddot{Si} + (\dddot{\bar{R}}^3 + 3\dddot{Si})$$
$$(3\dot{R} + 3\dddot{\bar{R}}) + 8\dddot{Si} = 3\dot{R}\dddot{Si} + (\dddot{\bar{R}}^3 + 5\dddot{Si})$$
$$(3\dot{R} + 3\dddot{\bar{R}}) + 9\dddot{Si} = 3\dot{R}\dddot{Si} + (\dddot{\bar{R}}^3 + 6\dddot{Si})$$
$$(3\dot{R} + 3\dddot{\bar{R}}) + 12\dddot{Si} = 3\dot{R}\dddot{Si} + (\dddot{\bar{R}}^3 + 9\dddot{Si}).$$

Ihre Isomorphie beruht also auf der Isomorphie der Glieder $(\dddot{\bar{R}}^3 + \dddot{Si})$, $(\dddot{\bar{R}}^3 + 3\dddot{Si})$ - - - $(\dddot{\bar{R}}^3 + 9\dddot{Si})$. — Die Isomorphie von Beaumontit und Rhodalith, von Pinit und Weifsit gründet sich auf die Isomorphie von $\dddot{\bar{R}} + \overline{Si}$ mit $\dddot{\bar{R}} + 2\dddot{Si}$; die der Staurolithe, Andalusite und Cyanite auf die Isomorphie von $\dddot{\bar{R}}^2 + \dddot{Si}$ mit $\dddot{\bar{R}}^2 + 2\dddot{Si}$.

Auf gleiche Weise findet man als polymer-isomorphe Elemente der folgenden Mineralien:

	Isomorphe Elemente.
Augit und Jeffersonit	$\dot{R}^3 + 2\dddot{Si}, - \dot{R}^3 + 3\dddot{Si}$
Pinit und Fahlunit .	$\dot{R}^3 + 2\dddot{Si}, - \dot{R}^3 + \dddot{Si}$
Cordierit und Praseolith	$\dddot{Si}^2 + 3\dot{R}, - \dddot{Si}^2 + 6\dot{R}$
Pinit und Chlorophyllit	$\dddot{Si}^2 + 3\dot{R}, - \dddot{Si}^2 + 4\dot{R}$
Cordierit und Pinit .	$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 3\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}, - \dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$
Pinit und Gigantolith	$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}, - \dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 4\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$.

Es bedarf wohl kaum der Andeutung, dass man das gedachte Gesetz nicht etwa umkehren und den Schluss ziehen darf: dass alle Verbindungen, welche sich durch A + nB und A + mB ausdrücken lassen, isomorph seyn müssen! Dagegen kann man die Frage stellen: in welchen Fällen tritt zwischen zwei Verbindungen A + nB und A + mB Isomorphie ein? Im Allgemeinen ist dies dann der Fall, wenn A und B gleiche oder in gewisser Beziehung verwandte Krystallformen besitzen, oder doch mit solchen in die betreffenden Verbindungen eingehen.

Das in seiner hexagonalen Form mit Antimon, Iridium, Osmium und Palladium isomorphe Arsenik besitzt wahrscheinlich, gleich den drei letztgenannten Metallen, auch eine tesserale Form, in welcher es mit dem tesseralen Kobalt zu Speiskobalt und Tesseralkies vereinigt ist. Kieselerde und Thonerde krystallisiren beide hexagonal. Nicht so leicht ist es, die Isomorphie von $\dot{R}^3 + 2\dddot{Si}$, $\dot{R}^3 + 3\dddot{Si}$ etc. nachzuweisen. Die Art der Isomorphie, welche in diesen Fällen stattfindet, bedarf zu ihrer Einsicht einer besonderen mathematischen Entwickelung, welche uns hier zu weit führen würde [1]).

Die sämmtlichen Thatsachen, welche sich uns in dem bis jetzt erforschten Umfange des polymeren Isomorphismus darbieten, lassen sich zusammenfassen in der allgemeinen Thesis: dass Substanzen von der stöchiometrischen Form A + mP und A + nQ, und von der stöchiometrischen Form A + mB und A + nB unter gewissen Umständen als isomorphe (homöomorphe) auftreten; wobei m und n stets einfache rationale Zahlen sind. — *Th. S.*

Isopyr. Der Name dieses Minerals (abgeleitet von *ἴσος*, gleich, und *πυρ*, Feuer) bezieht sich auf die Eigenschaft desselben, im geschmolzenen Zustande ein gleiches Aussehn wie im natürlich vorkommenden zu besitzen. Nach Turner's Analyse besteht dasselbe aus 47,09 Kieselerde, 13,91 Thonerde, 15,43 Kalkerde, 20,07 Eisenoxyd und 1,94 Kupferoxyd; Verlust = 1,56 Proc. Welche Formel aus dieser Zusammensetzung abzuleiten sey, bleibt ungewiss, so lange ein jedenfalls vorhandener Eisenoxydulgehalt nicht näher bestimmt ist. Von Säuren wird es nur schwierig angegriffen und unvollkommen zerlegt. In seinem Habitus steht der Isopyr dem Obsidian sehr nahe. Er besitzt keine Spaltbarkeit, muschligen Bruch, graulichschwarze bis sammetschwarze Farbe, Glasglanz, ein specif. Gew. von 2,912 und fast Orthoklashärte. Vor dem Löthrohre schmilzt er leicht zur schwarzen magnetischen Kugel. — Findet sich eingewachsen in einem quarzreichen Granit in Corn-

[1]) Eine Andeutung derselben findet man in Pogg. Annal. Bd. 73, S. 160—162.

wall; ferner, begleitet von Brauneisenstein, auf Klüften einer eigenthümlichen Breccie am Calton Hill bei Edinburg. (Pogg. Ann. Bd. 12, S. 332.) *Th. S.*

Isopöl syn. mit **Hyssopöl.**

Itaconsäure (Brenzaconitsäure, Brenzcitronsäure, Citricicsäure). Zersetzungsproduct der Aconit- oder Equisetsäure durch Wärme. Formel der krystallisirten Säure: $HO.C_5H_2O_3$. Zeichen: $\overline{It}$.

Lassaigne machte zuerst die Beobachtung, dass aus der Citronsäure durch trockne Destillation eine neue flüchtige Säure entsteht, und nannte dieselbe Brenzcitronsäure. Baup fand später, dass hierbei zwei gleich zusammengesetzte Säuren überdestilliren, von denen die eine in Wasser leicht löslich, die andere ziemlich schwer löslich ist. Erstere nannte er *acide citribique*, letztere *acide citricique*. Er bemerkte zugleich, dass die Citronsäure beim Erhitzen als Zersetzungsproduct noch eine dritte Säure liefert, welche nicht flüchtig ist und daher in der Retorte zurückbleibt; dieser Säure gab er den Namen *acide citridique*. Berzelius und Dahlström zeigten darauf, dass diese Säure mit Aconit- oder Equisetsäure identisch sei. Durch eine Untersuchung von Crasso wurde endlich nachgewiesen, dass die Citronsäure beim Erhitzen zunächst unter Entwickelung von Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Aceton in Aconitsäure übergeht, und dass diese dann beim ferneren Erhitzen als flüchtige Zersetzungsproducte die beiden Brenzsäuren liefert, von denen er die eine, die Citribicsäure Baup's, Citraconsäure, die andere, Baup's Citricicsäure, Itaconsäure nannte. Beim Erhitzen der Aconitsäure zersetzen sich nach ihm 3 At. derselben im wasserhaltigen Zustande ($=C_{12}H_6O_{12}$) in 2 At. wasserhaltige Itaconsäure ($=C_{10}H_6O_8$) und 2 At. Kohlensäure; die Aconitsäure erleidet indess, vielleicht nur in Folge zu hoch gesteigerter Temperatur, dabei noch eine andere Metamorphose, indem sich die in Zersetzung begriffene Säure allmälig braun färbt, in der späteren Periode der Destillation brenzliches Oel überdestillirt, und zuletzt eine kohlige Masse als Rückstand bleibt. Die mit der Itaconsäure isomerische Citraconsäure ist nach Crasso kein directes Zersetzungsproduct der Aconitsäure, sondern sie entsteht erst aus der Itaconsäure, indem diese bei der Destillation, namentlich wenn sie nicht rasch abdestillirt und in die Retorte zurückfliefst, zum Theil in Wasser und wasserfreie Citraconsäure sich umsetzt (vergl. d. Art. Citraconsäure u. Equisetsäure u. Bd. II. S. 316).

Die Itaconsäure kann entweder direct aus Aconitsäure oder aus Citronsäure dargestellt werden. Zu diesem Zweck wird in jedem Fall die trockne Säure in einer Retorte bis zur Schmelzung und Zersetzung erhitzt, und die entweichenden condensirbaren Producte in einer abgekühlten Vorlage aufgefangen. Sie bilden eine ölähnliche Flüssigkeit, welche im Wasser zu Boden sinkt, und von einer grösseren Menge desselben zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit gelöst wird. Nach kürzerer oder längerer Zeit erstarrt diese Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, und beim recht langsamen Erkalten bilden sich darin ausgebildete Krystalle von Itaconsäure-Hydrat, während der flüssige Rückstand die Eigenschaft zu erstarren, verliert. Es scheint hiernach, dass sie entweder eine Mischung oder eine Auflösung ist von Itaconsäure-Hydrat in wasserfreier Citraconsäure, aus welcher ersteres beim Erstarren heraus-

krystallisirt, während letztere als nicht erstarrende Flüssigkeit übrig bleibt, oder dass sie ein Gemisch von wasserfreier Itacon- und Citraconsäure ist, von denen erstere alsbald Wasser aufnimmt und damit das krystallisirte Hydrat bildet. Die Destillation wird fortgesetzt, so lange in dem Halse der Retorte noch ölige Streifen bemerkbar sind, und bis gelbe Dämpfe von einem brenzlichen Oel zu erscheinen anfangen, welches die Reindarstellung der Säure erschweren würde und deshalb die Unterbrechung der Operation nöthig macht. Bei Anwendung von Citronsäure zeigen sich vor dem Auftreten der öligen Streifen die durch den vorausgehenden Uebergang der Citronsäure in Aconitsäure veranlassten Erscheinungen, welche Bd. II. S. 316 und 317 beschrieben sind. Um möglichst viel Itaconsäure zu gewinnen, ist es, nach Crasso, zweckmässig, zur Destillation nur kleinere Quantitäten Citronsäure auf einmal zu verwenden, und die Retorte vom Boden aus zu erhitzen, ihre Seitenwand dagegen möglichst vor der Einwirkung der Hitze zu schützen, weil sonst der in die Retorte zurückfliefsende Antheil der Itaconsäure weiter zersetzt wird. Um aus dem öligen Destillat die Itaconsäure zu gewinnen, wird dasselbe in dem sechsfachen Volum Wasser aufgelöst, und diese Lösung dem langsamen Verdunsten überlassen, wobei die Itaconsäure sich in Krystallen ausscheidet, von denen durch weiteres Verdunsten noch mehr erhalten wird. Die leichter lösliche und meist wohl auch in geringerer Menge vorhandene Citraconsäure bleibt in der Mutterlauge. Die noch etwas gefärbten Krystalle der Itaconsäure werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether farblos und rein erhalten.

Die wasserhaltige Itaconsäure bildet farblose Krystalle, die aus der wässerigen Lösung von wohl ausgebildeter und bestimmbarer Form erhalten werden können. Nach Baup sind es Octaeder mit rhombischer Basis, deren Flächen mit der Basis Winkel von 136° 20′ einschliefsen und gegen einander unter Winkeln von 124° und 73° 15′ geneigt sind, und die sich in der Richtung des kürzeren Durchmessers der Basis leicht spalten lassen. Sie sind ohne Geruch und von stark saurem Geschmack. Von heifsem Wasser werden sie leicht aufgelöst, bei 20° bedürfen sie dagegen ihr 12faches und bei 10° ihr 17faches Gewicht Wasser zur Lösung; bei 15° lösen sie sich in 4 Th. 88 procentigen Alkohols. Auch in Aether sind sie, nach Crasso, auflöslich, Baup giebt dagegen an, dass sie in Aether unlöslich seyen. Bei 160° schmilzt die krystallisirte Säure zu einem farblosen Liquidum, und verwandelt sich dann in einen weifsen Rauch, welcher sich zu feinen nadelförmigen Krystallen verdichtet, während der Rückstand beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Wird die geschmolzene Säure rasch über ihren Sublimationspunkt erhitzt, so erleidet sie, nach Crasso, eine vollständige Umsetzung und verwandelt sich in Wasser und wasserfreie Citraconsäure, welche beide überdestilliren und von denen die letztere sich als ölähnliches Liquidum in dem Wasser zu Boden setzt (s. d. Art. Citraconsäure.) *Schn.*

Itaconsaure Salze. Sie wurden vorzüglich von Baup und von Crasso untersucht und sind theils neutral, theils sauer. Ihre Auflösungen werden, wie die der aconitsauren Salze, durch Eisenoxydsalze roth gefärbt.

Itaconsaures Aethyloxyd, Itaconsäure-Aether. Formel: $C_9H_7O_4 = C_4H_5O . C_5H_2O_3 = AeO . \overline{It}$ (Malaguti, Crasso).

Der Itaconsäure-Aether wird dargestellt, indem man Itaconsäure in wasserfreiem Alkohol auflöst, und in die Lösung Salzsäure-Gas leitet. Nach Sättigung mit demselben wird die Flüssigkeit mit Wasser vermischt, wodurch sich der Aether ausscheidet. Auch durch Destillation der Itaconsäure mit wasserfreiem Weingeist, indem man das Destillat öfter in die Retorte zurückgiefst, kann er dargestellt werden. Er bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, gewürzhaften Geruch und bitterem Geschmack, welche bei 227^0 siedet, aber sich nur unter theilweiser Zersetzung destilliren lässt. Sein spec. Gewicht ist bei 18^0=1,04 (Malaguti), bei 15^0=1,05 (Crasso).

Itaconsaures Ammoniak. a) Neutrales: $NH_4O.C_5H_2O_3$, ist ein zerfliefsliches Salz, welches beim Verdunsten seiner Lösung die Hälfte des Ammoniaks verliert und in saures Salz übergeht. b) Saures: $NH_4O.C_5H_2O_3 + HO.C_5H_2O_3$. Es kann in zwei verschiedenen Formen, mit oder ohne Gehalt an Krystallwasser, krystallisiren. Unter 20^0 krystallisirt es in langen, an den Enden zugespitzten Nadeln, die aufser dem basischen Wasser-Atom noch 2 At. Krystallwasser enthalten, welches an der Luft unter Verwitterung der Krystalle entweicht. Bei 20^0 bildet es tafelförmige oder prismatische durchsichtige Krystalle, welche kein Krystallwasser enthalten, sich an der Luft nicht verändern und bei 12^0 von 1¼ Th. Wasser gelöst werden (Baup).

Itaconsaurer Baryt. a) Neutraler: $BaO.C_5H_2O_3$, entsteht durch Sättigung der aufgelösten Itaconsäure mit kohlensaurem Baryt. Bei freiwilliger Verdunstung krystallisirt das Salz in langen, äusserst feinen, sternförmig gruppirten Nadeln. Es enthält 1 At. Wasser, welches bei 100^0 nicht entweicht. b) Saurer: $BaO.C_5H_2O_3 + HO.C_5H_2O_3$, durch Vermischen des neutralen Salzes mit einem Mischungsgewicht der Säure dargestellt, bleibt beim Verdunsten als eine krystallinische Masse zurück (Crasso).

Itaconsaures Bleioxyd: $PbO.C_5H_2O_3 + aq.$, wird als weifses, in Wasser nicht ganz unlösliches Pulver niedergeschlagen, wenn ein aufgelöstes Bleisalz mit einer Auflösung von Itaconsäure oder einem itaconsaurem Salz vermischt wird (Baup).

Itaconsaures Kali. a) Neutrales: $KO.C_5H_2O_3$, ist ein zerfliefsliches, schwierig oder gar nicht krystallisirendes Salz, welches von Wasser und von Alkohol leicht gelöst wird. b) Saures: $KO.C_5H_2O_3 + HO.C_5H_2O_3 + aq$, auf dieselbe Art, wie das saure Barytsalz darzustellen, krystallisirt, nach Crasso, in kleinen glänzenden Blättern, ist leicht löslich, und verliert bei 100^0 das Krystallwasser-Atom.

Itaconsaurer Kalk. a) Neutraler: $CaO.C_5H_2O_3$, krystallisirt in kleinen Prismen, welche 1 At. Wasser enthalten, und bei 80^0 45 Th. Wasser zur Lösung erfordern. b) Saurer: $CaO.C_5H_2O_3 + HO.C_5H_2O_3$, krystallisirt in Blättchen mit 1 At. Krystallwasser, welche bei 18^0 in 13 bis 14 Th. Wasser sich auflösen (Baup).

Itaconsaures Kupferoxyd bildet kleine blaugrüne, das Manganoxydulsalz blassrothe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle.

Itaconsaure Magnesia, neutrale, ist eine gummiähnliche Masse. Das saure Salz: $MgO.C_5H_2O_3 + HO.C_5H_2O_3$, bildet blättrige, leicht lösliche Krystalle.

Itaconsaures Natron, neutrales: $NaO . C_5H_2O_3$, ist zerfliefslich und dem Kalisalz ähnlich. Das saure Salz bildet lange, fadenähnliche, undurchsichtige Krystalle.

Itaconsaures Silberoxyd, $AgO . C_5H_2O_3$, wird durch freie Itaconsäure aus Silberlösung nicht gefällt, sondern nur durch itaconsaure Salze. Es bildet ein weifses, in Wasser, auch in der Wärme fast unlösliches Pulver, leicht löslich in Ammoniak, beim Erhitzen mit einer Art Verpuffung sich zersetzend. Es enthält kein Wasser. (Crasso).

Itaconsaurer Strontian. a) Neutraler: $SrO . C_5H_2O_3$, ist dem Barytsalz ähnlich und enthält, nach Crasso, 1 At. Wasser. b) Saurer: $SrO . C_5H_2O_3 + HO . C_5H_2O_3$, bildet blättrige, leicht lösliche Krystalle. *Schn.*

Itacolumit. Eine eigenthümliche Art von Glimmerschiefer, die von ihrem Hauptfundorte, dem Gebirge Itacolumi in Brasilien, ihren Namen erhielt. Der vorherrschendste Bestandtheil derselben ist Quarz, welcher häufig feinkörnig abgesondert auftritt und dadurch der Gebirgsart eine Aehnlichkeit mit Sandstein verleiht. Der Zusammenhalt der Quarzkörnchen wird durch parallel eingestreute Blättchen von Glimmer, Talk oder Chlorit bewirkt, von denen die ersten seltener vorzukommen pflegen, als die letzteren. Diese Art der Structur verleiht dem Itacolumit in dünnen Spaltungsstücken eine mehr oder weniger deutliche elastische Biegsamkeit, welche zu den Trivialnamen Gelenkquarz und elastischer Sandstein Veranlassung gegeben hat. Durch Einmengung von Eisenglimmer (feinblättrigen und schuppigen Eisenglanz) geht der Itacolumit in den Eisenglimmerschiefer über; in Brasilien mächtige Lager (Zonen) von weiter Erstreckung bildend. Was dem Itacolumit und den sich ihm anschliefsenden Gesteinen ein besonderes Interesse verleiht, ist, dass das Vorkommen der Diamanten in Brasilien in gewissem Zusammenhange mit denselben zu stehen scheint. Neuerlich will man sogar Diamanten darin eingewachsen gefunden haben. *Th. S.*

Ittnerit (nach dem zu Freiburg verstorbenen Arzte und Chemiker Ittner benannt) ist ein im Dolerit am Kaiserstuhl (Breisgau) vorkommendes Mineral, welches zur Gruppe der dem Hauyn verwandten Species gehört. Nach der neuesten Analyse desselben von Whitney (Pogg. Ann. Bd. 70, S. 442) ist es zusammengesetzt aus 35,69 Kieselerde, 29,14 Thonerde, 5,64 Kalkerde, 12,57 Natron, 1,20 Kali, 4,62 Schwefelsäure, 1,25 Chlor und 9,83 Wasser, woraus sich folgende Formel ableiten lässt:

$$\left.\begin{matrix} 3\,NaO \\ 3\,CaO \end{matrix}\right\} SiO_3 + 3\,(Al_2O_3 . SiO_3) + \left\{\begin{matrix} CaO . SO_3 \\ Na\,Cl \end{matrix}\right. + 6\,HO.$$

Der Ittnerit besitzt eine dunkelbläulich- bis asch- und rauchgraue Farbe, unvollkommen muschligen Bruch, ein specif. Gew. = 2,0 und einen Härtegrad zwischen Flussspath und Apatit. Man sehe ferner Hauyn. *Th. S.*

Judenpech s. Asphalt.

Julapium, Julep (aus dem Arabischen *julap*, süfser Saft), ist eine Auflösung von Zucker in einem aromatischen Wasser, aber nicht so concentrirt wie ein Syrup. *Julapium moschatnm*, *J. camphoratum* ist ein solcher Zuckersaft mit Moschus oder Campher gerieben. *Wp.*

Jungfernquecksilber i. e. **gediegen Quecksilber.**

Junckerit wurde von Dufrénoy, zu Ehren des Bergdirectors Juncker zu Poullaouen, ein Mineral genannt, welches die Zusammensetzung des Spatheisensteins (s. d.), nicht aber die gewöhnliche Krystallform desselben besitzen soll. Dufrénoy (Ann. de Chim. LVI, 198) fand es zusammengesetzt aus 33,5 Kohlensäure, 53,6 Eisenoxydul, 3,7 Talkerde und 8,1 Kieselerde; Summa 98,9. Als Krystallform des Junckerit giebt er eine rhombische Säule von 71°34′ an. Das kohlensaure Eisenoxydul wäre also hiernach, gleich dem kohlensauren Kalke, dimorph; und es verhielte sich die Krystallform des gewöhnlichen (rhomboëdrischen) Spatheisensteins zu der des Junckerit, wie die Krystallform des Kalkspaths zu der des Arragonit. Ganz aufser Zweifel dürfte dieses interessante Factum jedoch nicht gesetzt seyn; denn theils giebt die grofse Quantität der beigemengten Kieselerde zu einiger Unsicherheit Veranlassung, theils scheinen selbst hinsichtlich der richtigen Auffassung der Krystallform nicht alle Bedenken beseitigt. Breithaupt (Pogg. Ann. Bd. 58, S. 278) glaubte früher die rhomboëdrische Spaltbarkeit des Junckerit dargethan zu haben; im zweiten Bande seines Handbuches der Mineralogie (S. 256) hat derselbe jedoch, auf Dufrénoy's Autorität gestützt, den Junckerit als besondere Species aufgeführt. — Der Junckerit findet sich zu Poullaouen (Grube Roi) in der Basse Bretagne. Er ist hier in kleinen Krystallen auf Quarz aufgewachsen, welcher gangweise in Grauwacke vorkommt. *Th. S.*

Juniperilen s. **Wachholderöl.**

Jupiter der Alchemisten i. e. **Zinn.**

Jurakalk, Kalkstein der Juraformation, d. h. einer Flötzformation, welche im Juragebirge vorzugsweise entwickelt auftritt und deshalb ihren Namen erhielt. Besonders die obere, fast ganz aus Kalkstein bestehende Abtheilung dieser Formation pflegt man Jurakalk zu nennen. Sie enthält charakteristische Versteinerungen und wird stellenweise durch Juradolomit vertreten, der dann häufig — wie bei Muggendorf in Baiern — von Höhlen durchzogen ist. Der deutsche Jurakalk zeichnet sich gewöhnlich durch seine helle gelbliche Farbe und grofse Reinheit aus. *Th. S.*

Juwelirroth ist Eisenoxyd in möglichst feiner Vertheilung, frei von allen anderen harten Körpern. S. Eisenoxyd Bd. II. S. 778. *V.*

Iwarancusawurzel oder Vetivecwurzel kommt von *Anatherum muricatum*, einer in Ostindien einheimischen Grasart. Sie hat im äufseren Ansehen viel Aehnlichkeit mit der Queckenwurzel; enthält ein blafsgelbes, ätherisches Oel von starkem, durchdringenden Geruch und wurde als Choleramittel empfohlen, wird jetzt aber nur noch gegen Motten angewendet. *Wp.*

Ixolyt s. **Harze, fossile.** Bd. III. S. 826.

K.

Kaddig- oder Kade-Oel wird das Oel genannt, welches man durch trockene Destillation von harzreichen Theilen des Holzes von verschiedenen Arten des Wachholders, in manchen Gegenden mit dem provinziellen Namen Kaddig oder Kade belegt (Juniperus) erhält. Es ist nicht näher untersucht, wahrscheinlich aber als Gemenge von Wachholderöl mit trockenen Destillationsproducten des Holzes und namentlich des Harzes zu betrachten Es wird äufserlich zu Einreibungen angewandt. *V.*

Kadmium — Klaprothium —. Einfaches Metall; zu Ende des Jahres 1817 von Stromeyer, gleich darauf auch von Hermann entdeckt. Stromeyer erforschte im Sommer des Jahres 1818 die meisten Verhältnisse desselben und gab ihm den Namen Kadmium, von *Cadmia fossilis*, Galmei. Zeichen: Cd. — Atomgewicht: 696,77.

Als besondere chemische Verbindung kommt das Kadmium in der Natur nur mit Schwefel verbunden vor; gewöhnlich macht es eine geringe Beimengung der Zinkerze, der Blende, des kohlensauren und kieselsauren Zinkoxyds aus und ist in den zu Przibram, Freiberg, Derbyshire, Nuirrière, auf dem Harz in Ungarn und Schlesien vorkommenden Zinkerze gefunden worden, zuweilen auch in dem daraus bereiteten Zink oder Zinkpräparaten. Besonders reich an Kadmium sind die in Schlesien bei der Darstellung des Zinks als Nebenproduct abfallenden Zinkblumen; nach Hermann sollen sie bis zu 11 Procent davon enthalten.

Zur Darstellung des Metalls werden die kadmiumhaltigen Zinkerze oder Zinkblumen in Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst, durch die verdünnte saure Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas geleitet und der dadurch bewirkte Niederschlag mit concentrirter Salzsäure behandelt, welche ihn leicht aufnimmt. Das Kadmium kann dann als kohlensaures Kadmiumoxyd mit kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen werden; von diesem Fällungsmittel ist ein Ueberschuss nöthig, um Kupfer und Zink, die vielleicht noch zugleich mit dem Kadmium vorhanden seyn könnten, nicht mit in den Niederschlag zu bekommen. Das kohlensaure Kadmiumoxyd wird nach dem Auswaschen und Trocknen geglüht, es bleibt Kadmiumoxyd zurück, welches, mit Kienrufs gemengt, in einer Retorte von Glas oder Porcellan bis zum gelinden Rothglühen erhitzt wird; das reducirte Metall destillirt über.

Es kann aus der salzsauren oder schwefelsauren Lösung auch durch einen hineingestellten Zinkstab gefällt werden, doch wird es so schwerlich frei von Zink erhalten.

Da das Kadmium bei der Destillation kadmiumhaltiger Zinkerze zuerst reducirt und verflüchtigt wird, so giebt dieses ein Mittel an die Hand, dasselbe leicht im Grofsen bei der Fabrikation des Zinks zu gewinnen. Man sammelt das zuerst Uebergehende, welches man in Wasser leitet oder an der Luft verbrennen lässt, für sich, und stellt aus diesem an Kadmium sehr reichen Zink oder Zinkoxyd durch mehrma-

lige Wiederholung desselben Verfahrens, oder noch besser durch Lösen in Salzsäure oder Schwefelsäure und Fällen mit Schwefelwasserstoffgas, das Kadmium rein dar.

Das Kadmium besitzt eine weifse Farbe mit einem Stich ins Bläulichgraue, einen starken Glanz und kann schön polirt werden. An der Luft läuft es allmälig mit weifsgrauer Farbe an. Es hat ein dichtes Gefüge und faserigen Bruch, krystallisirt leicht in regelmäfsigen Octaëdern und zeigt beim Erkalten auf seiner Oberfläche farrenkrautähnliche Zeichnungen. Beim Biegen knirscht es wie Zinn. Es ist weich und sehr biegsam und lässt sich mit dem Messer und der Scheere schneiden; es übertrifft jedoch das Zinn an Härte, besitzt auch eine gröfsere Stärke des Zusammenhangs; es ist sehr dehnbar und kann sowohl leicht zu Draht ausgezogen, als auch mit dem Hammer zu dünnen Blättchen ausgeklopft werden, ohne Risse zu bekommen, doch schuppt es bei anhaltendem Hämmern etwas ab.

Das specif. Gew. des gegossenen Kadmiums ist 8,6040, das des gehämmerten 8,6944. Die specif. Wärme ist nach Regnault 0,05669, nach Dulong und Petit 0,0576.

Es ist sehr leichtflüssig, schmilzt, noch ehe es glüht, und verflüchtigt sich bei einer Temperatur, welche den Siedepunkt des Quecksilbers nicht viel übersteigt. Die Dämpfe haben keinen Geruch; sie condensiren sich im kältern Theil des Apparats in kleinen Tropfen, die oft mit einer Menge Krystallfacetten versehen sind. Beim Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt das Kadmium zu geruchlosem Oxyd, das sich als braungelber Beschlag an kalte Körper legt. Die Dämpfe von Kadmium zugleich mit Wasserdampf durch eine lange stark erhitzte Röhre geleitet, oxydiren sich auf Kosten des Wasserdampfes.

Das Kadmium wird von Salpetersäure leicht gelöst, schwierig, selbst mit Hülfe der Wärme, unter Entwickelung von Wasserstoffgas von concentrirter Salzsäure und mäfsig verdünnter Schwefelsäure. *Lp.*

Kadmium, Bestimmung und Trennung von anderen Metallen. Zur quantitativen Bestimmung des Kadmiums verwandelt man dasselbe durch Fällung mit kohlensaurem Kali und Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags in einem bedeckten Tiegel in Kadmiumoxyd. Wegen der leichten Reducirbarkeit des Oxyds zu Metall und der Flüchtigkeit des letzteren muss der getrocknete Niederschlag von dem Filter sorgfältig getrennt und jedes für sich geglüht werden. Salpetersaures Kadmiumoxyd wird beim Glühen ebenfalls in Oxyd verwandelt. — Das Kadmium kann auch als Schwefelkadmium bestimmt werden, indem man es durch Schwefelwasserstoff fällt und den Niederschlag bei 100° anhaltend trocknet. Da demselben jedoch meistens noch etwas Schwefel, von einer Oxydation des Schwefelwasserstoffs an der Luft herrührend, beigemengt ist, so löst man ihn am besten noch feucht in Salpetersäure und fällt nachher mit kohlensaurem Kali.

Die Fällbarkeit des Kadmiums durch Schwefelwasserstoff und die Unlöslichkeit des Schwefelkadmiums in Schwefelkalium oder Schwefelammonium bietet ein einfaches Mittel dar, es von den Alkalien, alkalischen Erden und den Metallen zu trennen, welche aus sauren Lösungen nicht durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, oder von denen, deren Schwefelverbindungen mit Schwefelammonium lösliche Doppel-

salze bilden. Die Trennung desselben vom Zink durch Fällen mit Schwefelwasserstoff erfordert einen sehr grofsen Ueberschuss von freier Säure, da sonst das Schwefelkadmium leicht durch Schwefelzink verunreinigt seyn würde.

Vom Silber trennt man das Kadmium leicht durch Salzsäure, vom Blei durch Fällung desselben mit Schwefelsäure, Abdampfen bis zur Trockenheit und mäfsiges Erhitzen des Rückstandes, bis die überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. Wasser zieht alsdann das schwefelsaure Kadmium aus, während schwefelsaures Blei zurückbleibt, welches mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen wird. Vom Blei und Wismuth lässt sich das Kadmium noch auf die Weise vollständig trennen, dass man ihre gemeinschaftliche Lösung mit kohlensaurem Natron fällt und den gebildeten Niederschlag mit einer Auflösung von Cyankalium erwärmt. Das kohlensaure Kadmiumoxyd wird dadurch vollständig aufgelöst, während das kohlensaure Bleioxyd und Wismuthoxyd ungelöst zurückbleiben. — Zur Trennung des Kadmiums von Quecksilber, wenn es als Oxyd vorhanden ist, fällt man letzteres als Quecksilberchlorür durch Zinnchlorür oder aus der zuvor mit Kali neutralisirten Lösung durch ameisensaures Natron. Wenn das Quecksilber als Oxydulsalz mit dem Kadmium in einer Auflösung vorhanden ist, kann es durch Salzsäure als Quecksilberchlorür ausgefällt werden. — Vom Kupfer wird das Kadmium dadurch getrennt, dass man die mit Kali neutralisirte Lösung mit Cyankalium im Ueberschuss versetzt, und die so erhaltene klare Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff fällt, welcher Schwefelkadmium niederschlägt, während Kupfercyanid-Kalium vollständig in Auflösung bleibt, wenn man nach dem Verdunsten des Schwefelwasserstoffgases eine neue Portion Cyankaliumlösung hinzufügt.

Ist Kadmium mit allen vorhin angeführten Metallen zugleich in Lösung, so versetzt man diese zuerst mit kohlensaurem Natron und dann mit Cyankalium im Ueberschuss, filtrirt von dem ungelösten kohlensauren Bleioxyd und Wismuthoxyd, fällt aus dem Filtrat mit Salpetersäure das Cyansilber, neutralisirt die abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali, setzt dann wieder Cyankalium im Ueberschuss hinzu und lässt durch die Lösung Schwefelwasserstoff streichen; dadurch werden Schwefelkadmium und Schwefelquecksilber gefällt, die man auf die vorhin angeführte Weise trennen kann, während das Kupfer in der Lösung bleibt.

Aufser den angeführten Methoden kann man in vielen Fällen mit Vortheil andere anwenden. Ist z. B. Gold mit dem Kadmium in Lösung, so kann ersteres durch Oxalsäure als metallisches Gold gefällt werden. — Platin, Zinn und Antimon im regulinischen Zustande mit Kadmium verbunden, können durch Salpetersäure geschieden werden, welche nur das letztere auflöst. — Eine Verbindung von Kadmium und Arsen in fester Form kann mit einem Gemenge von 2 Th. Soda und $2\frac{1}{2}$ *Th.* Salpeter geschmolzen und mittelst Wasser das arseniksaure Alkali vom Kadmiumoxyd getrennt werden. *Lp.*

Kadmiumbromür: CdBr + 4 aq. In der Kälte wirken Brom und Kadmium nicht auf einander. Erhitzt man aber das letztere beinahe bis zum Rothglühen, während Brom darüber geleitet wird, so bildet sich ein weifser Dampf von Kadmiumbromür, welcher sich an den Wänden des Apparats condensirt. Auch durch

Erhitzen von Kadmium und Brom mit Wasser bildet sich diese Verbindung, die beim Erkalten der Lösung in langen, nadelförmigen, wasserhaltigen Krystallen anschiefst. — Sie verwittern an der Luft, verlieren einen Theil ihres Wassers schon bei 100°, das übrige erst bei 200°; bei höherer Temperatur tritt Schmelzung ein, und erhitzt man noch stärker, so sublimirt sich die Verbindung. Das Kadmiumbromür ist leicht löslich in Wasser, auch in Alkohol, Aether, Essigsäure und Salzsäure ohne Zersetzung, diese findet aber in Salpetersäure statt.

Ein Doppelsalz von Kadmiumbromür mit Bromkalium, Kalium-Kadmiumbromür: $KBr + CdBr$, schiefst aus einer Mischung concentrirter Lösungen von Kadmiumbromür und Bromkalium in kleinen wasserhaltigen Nadeln an, die etwas in Weingeist und Holzgeist löslich sind. *Lp.*

Kadmiumbromür-Ammoniak: $CdBr + 2NH_3$. Leitet man über wasserfreies Kadmiumbromür Ammoniakgas, so wird dasselbe absorbirt. Die Masse schwillt an und bildet ein weifses, voluminöses Pulver, das beim Erhitzen das Ammoniak wieder vollständig verliert und durch Wasser unter Ausscheidung von Kadmiumoxydhydrat zersetzt wird.

Eine andere Verbindung: $CdBr + NH_3$, setzt sich aus einer Lösung von Kadmiumbromür in heifser Ammoniakflüssigkeit bei schneller Abkühlung als krystallinisches Pulver, bei langsamer in Form regulärer Octaëder ab. — Auch durch Vermischen concentrirter Kadmiumbromürlösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak und Verdunsten über Schwefelsäure wird sie in kleinen Krystallen erhalten. Beim Erhitzen und gegen Wasser verhält sich diese Verbindung wie die vorhergehende. *Lp.*

Kadmiumchlorür: $CdCl$. Aus einer Lösung des Kadmiums in Salzsäure krystallisirt nach dem Abdampfen das Kadmiumchlorür in kleinen, vollkommen durchsichtigen, rechtwinkligen Säulen, die Krystallwasser enthalten. In der Wärme verwittern sie leicht, kommen beim Erhitzen noch vor anfangendem Glühen in Fluss und erstarren während des Erkaltens zu einer blättrig krystallinischen Masse, die an der Luft bald ihre Durchsichtigkeit verliert und zu einem weifsen Pulver zerfällt. Noch stärker erhitzt sublimirt das Kadmiumchlorür in glimmerartigen Blättchen.

Es vereinigt sich mit den Chlorverbindungen der Alkalimetalle zu folgenden eigenthümlichen Doppelsalzen.

Ammonium-Kadmiumchlorür: $NH_4Cl + CdCl$. Aus den gemischten concentrirten Lösungen von Kadmiumchlorür und Salmiak krystallisirt zuerst ein wasserhaltiges Salz in seideglänzenden Nadeln; lässt man diese in der Flüssigkeit, so verschwinden sie wieder und an ihrer Stelle bilden sich grofse, wasserfreie Rhomboëder, die in Weingeist und Holzgeist etwas löslich sind.

Kalium-Kadmiumchlorür: $KCl + CdCl$. Es wird auf dieselbe Weise erhalten wie das vorhergehende Salz, liefert ebenfalls die wasserhaltigen und wasserfreien Krystalle, löst sich etwas in Weingeist und Holzgeist und bedarf 3 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zur Lösung.

Natrium-Kadmiumchlorür: NaCl + CdCl + 3 aq., setzt sich in warzigen Krystallen ab, ist in Weingeist und Holzgeist etwas löslich und in etwa $1^1/_2$ Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. *Lp.*

Kadmiumchlorür-Ammoniak, CdCl + $3NH_3$, entsteht, wenn man über wasserfreies Kadmiumchlorür trockenes Ammoniakgas leitet; anfangs wird es langsam absorbirt, später aber sehr rasch unter Anschwellen und Entbindung von Wärme. An der Luft verliert diese Verbindung Ammoniak und geht in CdCl + NH_3 über. Diese wird aufserdem erhalten, wenn man Kadmiumchlorür mit Ammoniakflüssigkeit übergiefst; erst in der Wärme löst es sich und während des Erkaltens fällt ein Krystallpulver von der angegebenen Zusammensetzung zu Boden. Beim Erhitzen entweicht das Ammoniak, zugleich aber auch etwas Chlor, weshalb es nachher nicht mehr vollkommen in Wasser löslich ist. *Lp.*

Kadmiumcyanür, CdCy. Frisch niedergeschlagenes Kadmiumoxydhydrat löst sich in Cyanwasserstoffsäure und giebt beim Verdampfen kleine undeutliche, wasserfreie Krystalle von Kadmiumcyanür, die an der Luft unverändert bleiben, beim Zutritt derselben erhitzt, erst braun, dann schwarz werden, zugleich einen starken Anflug von Kadmium geben und zuletzt nur Kohle hinterlassen. Eine Säure treibt aus dem Salze Cyanwasserstoffsäure aus.

Kalium-Kadmiumcyanür: KCy + Cd Cy, wird in grofsen deutlichen Octaëdern erhalten, wenn man Lösungen von essigsaurem Kadmiumoxyd und Cyankalium zusammen eindampft und erkalten lässt. Sie sind wasserfrei, weifs, von ziemlich starkem Glanze; der Geschmack ist metallisch, deutlich an Cyanwasserstoffsäure erinnernd. Sie lösen sich in gleichen Theilen kochendem, dem dreifachen Vol. kalten Wasser auf, aber nicht merklich in absolutem Alkohol. An der Luft bleiben sie unverändert. Beim Zutritt derselben erhitzt, schmelzen sie erst, stofsen dann braune Dämpfe von Kadmium und Kadmiumoxyd aus und hinterlassen nach dem Rothglühen einen kohligen alkalisch reagirenden Rückstand; bei Luftabschluss erhitzt, schmelzen sie und erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch. Säuren entwickeln schon in der Kälte aus dem Salze Cyanwasserstoffsäure, und Schwefelwasserstoff fällt Schwefelkadmium, das in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, sich aber bei Zusatz einer Säure abscheidet. — Mit den Lösungen sehr vieler Salze der Metalle, Erden und alkalischen Erden bildet dieses Doppelcyanür verschieden gefärbte Niederschläge; diese, mit demselben Salze und auf gleiche Weise erhalten, zeigen aber nach dem Auswaschen keine vollkommene Uebereinstimmung in der Zusammensetzung. *Lp.*

Kadmiumfluorür, CdF. Es ist leichter in einer noch Flusssäure haltenden Flüssigkeit, als in reinem Wasser löslich. Während des Abdampfens setzt es sich in weifsen Salzrinden ab, die keine regelmäfsige Krystallisation zeigen; auch haftet es hartnäckig an den Wänden des Gefäfses. Das trockene Salz absorbirt kein Ammoniakgas. *Lp.*

Kadmiumjodür, CdI. Kadmium und Jod vereinigen sich sowohl auf trockenem als auch auf nassem Wege zu schönen,

grofsen, sechsseitigen Tafeln, die durchsichtig und in der Luft beständig sind; sie schmelzen beim Erhitzen und erstarren nachher wieder krystallinisch; bei noch stärkerem Erhitzen geben sie Jod aus. In Wasser und Alkohol sind sie leicht löslich und können durch Verdunsten wieder erhalten werden. Durch Schwefelwasserstoff wird nur langsam Schwefelkadmium gefällt.

Kalium-Kadmiumjodür: $KI + CdI$, bleibt beim Abdampfen einer gemischten Lösung beider Jodüre als ein zerfliefsliches, im Alkohol wenig lösliches Salz zurück. *Lp.*

Kadmiumjodür-Ammoniak, $CdI + 3NH_3$. Leitet man über trockenes Kadmiumjodür Ammoniakgas, so wird es anfangs nicht verändert; so wie aber etwas erwärmt wird, geht die Verbindung unter Wärmeentwickelung vor sich, wobei das Salz sein Volumen bedeutend vergröfsert und zu einem weifsen Pulver zerfällt. In der Hitze entweicht das Ammoniak; durch Wasser wird es unter Abscheidung von Hydrat, das immer etwas Jod enthält, zersetzt. — Wird Kadmiumjodür in erwärmtem Ammoniak gelöst, so scheidet sich beim Erkalten die Verbindung $CdI + NH_3$ in Form eines weifsen, krystallinischen Pulvers aus. Man erhält aus der Flüssigkeit beim Verdampfen unter Zusatz von Ammoniak noch mehr davon. Unter der Loupe zeigt es sich als aus sehr kleinen unbestimmbaren Krystallen bestehend; von Wasser wird es zersetzt, indem Kadmiumoxydhydrat zu Boden fällt. Beim Erhitzen entweicht Ammoniak, während reines Kadmiumjodür zurückbleibt. *Lp.*

Kadmiumoxyd, CdO. Erhitzt man Kadmium an der Luft, so verbrennt es zu Oxyd; ferner bildet es sich, wenn Kadmiumdampf und Wasserdampf zugleich durch eine glühende Röhre getrieben werden; am leichtesten stellt man es sich durch Glühen des Hydrats, des kohlensauren oder salpetersauren Salzes dar. Durch anhaltendes Kochen von Kadmium in einem langhalsigen Kolben kann man das Oxyd in purpurfarbenen Krystallen erhalten. — Je nach der verschiedenen Darstellungsmethode besitzt das Kadmiumoxyd verschiedene Farben, vom Braungelben bis ins Schwärzliche. Es ist vollkommen feuerbeständig und schmilzt nicht in der stärksten Weifsglühhitze. Da es von kohlehaltigen Substanzen leicht reducirt wird, so raucht es auf der Kohle oder in einem offenen Gefäfse über der Weingeistlampe geglüht. — Das specif. Gew. ist 6,9502. In Wasser ist es unlöslich, bildet aber mit demselben ein Hydrat. Dieses wird gefällt, wenn man die Lösung eines Kadmiumsalzes mit einer Lösung von kaustischem Kali versetzt. In undeutlich krystallinischen, warzenförmigen Anhäufungen bekommt man es durch Uebergiefsen von Kadmium mit Ammoniak bei Gegenwart von Kupfer oder Eisen; der Wassergehalt desselben beträgt 1 Aeq. — Das Hydrat ist von weifser Farbe, zieht an der Luft Kohlensäure an, löst sich nicht in den feuerbeständigen Alkalien, aber leicht in Ammoniak; es setzt sich beim Verdunsten desselben wieder gallertartig ab. *Lp.*

Kadmiumoxydhydrat s. Kadmiumoxyd.

Kadmiumsalze. Das Kadmium bildet gleich dem Blei nur eine Reihe von Salzen; dieselben sind farblos, meist in Wasser löslich und besitzen einen widrigen metallischen Geschmack. Die Auflösungen

der neutralen Salze in Wasser röthen Lackmus. Von Zink wird daraus metallisches Kadmium in Dendriten gefällt. Schwefelwasserstoff bringt in diesen Lösungen einen gelben Niederschlag von Schwefelkadmium hervor, ähnlich dem Schwefelarsen, jedoch dadurch von diesem verschieden, dass er schneller zu Boden sinkt und in kaustischen und Schwefelalkalien nicht löslich ist. Dieselbe Fällung bewirkt Schwefelammonium. Kali und Natron fällen weifses Hydrat, im Uebermaafs des Fällungsmittels unlöslich, leicht löslich dagegen in Ammoniak. Von kohlensauren Alkalien wird weifses kohlensaures Kadmiumoxyd gefällt, das weder von den fixen noch von den kohlensauren Alkalien, aber von Cyankalium gelöst wird. Ammoniak bewirkt einen weifsen, im Uebermaafs desselben leicht löslichen Niederschlag. Phosphorsaures Natron, Oxalsäure und Kaliumeisencyanür bringen weifse Niederschläge hervor. — Durch kohlensauren Baryt wird daraus das Kadmiumoxyd in der Kälte vollständig ausgefällt. Durch Schwefelsäure werden die Kadmiumsalze nicht gefällt.

Vor dem Löthrohre wird das Kadmium und seine Verbindungen leicht an dem braunrothen Beschlage erkannt, den sie für sich oder mit Soda gemengt auf der Kohle absetzen. Da es flüchtiger als Zink ist, so erscheint bei kadmiumhaltigen Zinkerzen zuerst der braunrothe und darauf der weifse Zinkbeschlag. Im Oxydationsfeuer wird das Kadmium in grofser Menge von Borax und Phosphorsalz zu einem in der Hitze gelblichen, beim Erkalten farblosen Glase gelöst, ist es gesättigt, so erscheint es nach dem Erkalten milchweifs. Im Reductionsfeuer wird die Kohle braunroth beschlagen. *Lp.*

Kadmiumsuboxyd, Cd_2O. Setzt man oxalsaures Kadmiumoxyd einer Temperatur aus, die dem Schmelzpunkte des Bleies nahe liegt, so entweicht ein Gasgemenge, aus Wasserdampf, Kohlensäure und Kohlenwasserstoff bestehend, und es bleibt ein grünes, dem Chromoxyd ähnliches Pulver zurück, welches Kadmiumsuboxyd ist. An der Luft erhitzt, zerlegt es sich in Metall und Oxyd, stöfst dabei einen braunen Rauch aus und hinterlässt goldgelbe Körner von metallhaltendem Oxyd. Mit Säuren behandelt zerfällt es in Metall und Oxyd, wovon letzteres sich sogleich löst. Quecksilber zieht aus dem Kadmiumsuboxyd kein Metall aus. *Lp.*

Kadmiumsulfocyanür. $Cd.\text{Cy}S_2$. Es wird durch Sättigen von Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kadmiumoxyd erhalten, und bildet kleine, farblose, glänzende, wasserfreie Krystalle, die ziemlich schwerlöslich in Wasser sind. Es löst sich in Ammoniak vollkommen und setzt nach der Concentration glänzendweifse Krystalle von Kadmiumsulfocyanür-Ammoniak: $Cd\,\text{Cy}\,S_2 + NH_3$, ab, die von Wasser unter Abscheidung von Kadmiumoxyd zersetzt werden. *Lp.*

Kadmiumsulfuret. CdS. In der Natur kommt es krystallisirt vor und wird Greenockit (s. d.) genannt.

Kadmium und Schwefel lassen sich nur schwierig durch Zusammenschmelzen vereinigen; leichter ist dieses der Fall, wenn statt des Metalls Oxyd angewandt wird. — Schwefelwasserstoff schlägt aus nicht zu sauren und aus alkalischen Lösungen Kadmiumsulfuret nieder.

Auf nassem Wege dargestellt gleicht es im Ansehen dem Schwefelarsen, sinkt aber aus der Flüssigkeit leichter zu Boden, als dieses. Es

ist sehr feuerbeständig, kommt erst in der Weifsglühhitze zum Schmelzen, ohne sich zu verflüchtigen oder zu zersetzen, nimmt in der Hitze eine rothe Farbe an, erstarrt aber beim Erkalten zu citronengelben, durchsichtigen, glimmerartigen Blättchen. In concentrirter Salzsäure ist es unter Schwefelwasserstoffentwickelung löslich, in verdünnter selbst bei Anwendung von Wärme nicht; von Salpetersäure wird es unter Schwefelabscheidung gelöst; in Alkalien und Schwefelalkalien ist es unlöslich. Mit Sulfiden bildet es Schwefelsalze.

Aus einer sehr sauren Kadmiumchlorürlösung soll durch Schwefelwasserstoff ein weifses Kadmiumchlorür-Sulfuret gefällt werden, das durch Wasser in Chlorür und Sulfuret zersetzt wird. (Reinsch.) *Lp.*

Kältemischungen, Frostmischungen. Bei dem Uebergange eines festen Körpers in den flüssigen Zustand und eines flüssigen Körpers in den gasförmigen wird Wärme gebunden, und umgekehrt wird Wärme frei, wenn die gasförmigen oder flüssigen Körper in den flüssigen oder festen Zustand zurückkehren. Wir besitzen zwei Wege, feste Körper flüssig zu machen, entweder wir führen ihnen Wärme zu, schmelzen dieselben, oder wir lösen sie auf. Im letzteren Falle findet ebenso wie im ersteren Bindung von Wärme statt, und da von aufsen keine Wärme zugeführt wird, wenn das Lösungsmittel sich auf derselben Temperatur wie der zu lösende Körper befindet, und dasselbe keine eigentlich chemische Verbindung mit letzterem eingeht, wodurch stets Wärme erzeugt wird, so müssen die gemengten Substanzen selbst die nöthige Wärmemenge, welche bei Annahme eines starren Aggregatzustandes gebunden wird, hergeben, ihre fühlbare Temperatur wird dadurch erniedrigt werden, sie werden sich, so wie alle mit ihnen in Berührung befindlichen Stoffe, abkühlen.

Jedes leicht lösliche, krystallisirte Salz, welches man in Wasser wirft, bringt bei seiner Lösung eine merkliche Temperaturerniedrigung hervor; dieselbe wird um so auffälliger seyn, je rascher sie stattfindet. Daher muss man das Salz möglichst fein pulvern und fleifsig umrühren. Falls die Verbindung Krystall- oder Hydratwasser aufzunehmen vermag, muss sie damit gesättigt seyn, ehe man sie als Kälte erzeugende Substanz verwendet, weil sonst durch die Bindung von Wasser Wärme frei wird, welche die beabsichtigte Wirkung vermindern, ja ganz umkehren kann — wenn nämlich mehr Wärme durch die chemische Verbindung frei, als durch den Uebergang in den flüssigen Zustand gebunden wird —. Auch dürfen nicht zu kleine Mengen der Mischungen bereitet werden, weil sonst die Gefäfse und übrigen umgebenden Körper zuviel Wärme abgeben und die Mischung nicht genügend abgekühlt wird. Man muss die Versuche mindestens mit etwa 2—3 Pfund der Mischungen anstellen. Es sollen hier einige Angaben über zweckmäfsige Kältemischungen dieser Art und die dabei eintretende Temperaturerniedrigung folgen.

Mischungen von Salzen und Wasser.	Sinken des Thermometers.
1 Th. salpetersaures Ammoniak 1 Th. Wasser	von + 10° bis — 15,5° C.
1 Th. salpetersaures Ammoniak 1 Th. kohlensaures Natron . . 1 Th. Wasser	von + 10° bis — 13,8°

Mischungen von Salzen und Wasser.	Sinken des Thermometers.
5 Th. Salmiak 5 Th. Salpeter 16 Th. Wasser	von + 10° bis — 12,2°
5 Th. Salmiak 5 Th. Salpeter 8 Th. Glaubersalz 16 Th. Wasser	von + 10° bis — 15,5°.
10 Th. Salpeter 32 Th. Salmiak 57 Th. Chlorkalium 40 Th. Wasser	von + 10° bis — 12°.
1 Th. Schwefelcyankalium 1 Th. Wasser	von + 18° bis — 21°.
Mischungen von Salzen mit Säuren.	
8 Th. Glaubersalz 5 Th. rohe starke Salzsäure	von + 10° bis — 17°.
3 Th. Glaubersalz 2 Th. Scheidewasser	von + 10° bis — 16°.
5 Th. Glaubersalz [1] 4 Th. verdünnter Schwefelsäure v. 36° Baumé	von + 10° bis — 16°.
6 Th. Glaubersalz 4 Th. Salmiak 2 Th. Salpeter 4 Th. Scheidewasser	von + 10° bis — 12°.
6 Th. Glaubersalz 5 Th. salpetersaures Ammoniak 4 Th. Scheidewasser	von + 10° bis — 10°.
6 Th. salpetersaures Ammoniak 9 Th. phosphorsaures Natron 4 Th. Scheidewasser	von + 10° bis — 6°.
9 Th. phosphorsaures Natron 4 Th. Scheidewasser	von 10° bis — 10°, nach Berzelius bis — 24°.
Mischungen von Metallen mit Quecksilber.	
59 Th. Zinn, 103,5 Th. Blei, 183 Th. Wismuth zusammengeschmolzen u. gepulvert. 808 Th. Quecksilber.	von + 17,5° bis — 10°.

[1]) Boutigny empfiehlt, 7 Th. conc. Schwefelsäure von 66° Baumé mit 5 Gewichtstheilen Wasser zu vermischen, wodurch man eine Säure von 41° B. erhält, und 16 Th. feinpulverisirtes Glaubersalz hineinzurühren.

204 Th. Bleiamalgam, aus 103 Blei und 101 Quecksilber, mit 172 Th. Wismuthamalgam, aus 70 Wismuth und 101 Quecksilber bestehend, erniedrigen ihre Temperatur beim Vermischen von + 20° auf — 1° und setzt man noch 202 Th. Quecksilber zu, so sinkt die Temperatur bis — 8°.

Wenn Eis oder Schnee mit Flüssigkeiten, welche eine grofse Anziehung zu Wasser haben, gemischt werden, so löst sich der Schnee unter bedeutender Wärmebindung auf. 4 Th. Weingeist von 0,948 specif. Gewicht mit 1 Th. Schnee gemischt, kühlt sich bis — 12° ab. Wendet man Weingeist von 0,904 und von 0,860 specif. Gewicht an, so sinkt die Temperatur von 0° bis — 16° und — 20°.

Nach Karsten[1]) erniedrigt sich die Temperatur eines Gemenges von 100 Grm. Weingeist mit 50 Grm. Schnee, beide von 0° um folgende Temperatur-Grade:

Weingeist von Graden (Richter).	Temperatur des Gemisches.
20	— 8° C.
30	— 12°
40	— 15°
50	— 16,5°
60	— 18°
70	— 20°
99	— 21°

Wendet man gleiche Theile Schnee und Weingeist an, so ist die Temperaturerniedrigung durchschnittlich um 1° gröfser. Bei schwächerem Weingeist steigt, wie man bemerkt, die Wärmeabnahme des Gemisches bedeutend mit dem gröfseren Gehalt des Weingeistes an Alkohol, von 70 Proc. an nur wenig, offenbar weil starker Alkohol sich unter Wärmeentwickelung chemisch mit Wasser verbindet.

Wenn man englische Schwefelsäure mit $^1/_4$ ihres Gewichtes Wasser mischt, bis 0° abkühlt und dann mit ihrem dreifachen Gewicht Schnee mengt, so erhält man eine bis — 32° abgekühlte Flüssigkeit. Gleiche Theile verdünnter Schwefelsäure und Schnee, vor dem Vermischen bis — 6,6° abgekühlt, sollen eine Kälte von — 51° erzeugen, Scheidewasser und Schnee vorher bis — 17° abgekühlt, sollen sich bis — 43° erkälten. 2 Th. Schnee, 1 Th. Scheidewasser und 1 Th. verdünnte Schwefelsäure von — 23° geben eine Temperatur von — 48,8°.

Salze, welche sehr löslich in Wasser sind, geben auch, wenn sie vorher schon unter 0° abgekühlt wurden, mit Eis eine flüssige Mischung; der Grund dieser Temperaturerniedrigung ist offenbar hier ein doppelter, sie rührt sowohl von dem Flüssigwerden des Salzes, wie des festen Wassers her, und ist deshalb auch weit stärker, als bei der Lösung der Salze in Wasser.

Das beste Verfahren, hierdurch Kälte hervorzubringen, besteht darin, dass man eine Chlorcalciumlösung bei einer 145° nicht übersteigenden Temperatur so lange abdampft, bis eine weifse poröse Masse entstanden ist, diese pulvert und siebt, wobei ihr Zeit bleibt, das durch die Hitze verlorene Krystallwasser aufzunehmen und dann mit $^2/_3$, höchstens gleichen Theilen Schnee, am besten in einem hölzernen Gefäfse, innig mischt, welches selbst in einer Kältemischung steht. Die Temperaturerniedri-

[1]) Erdm. Journ. f. prakt. Chem. 1842.

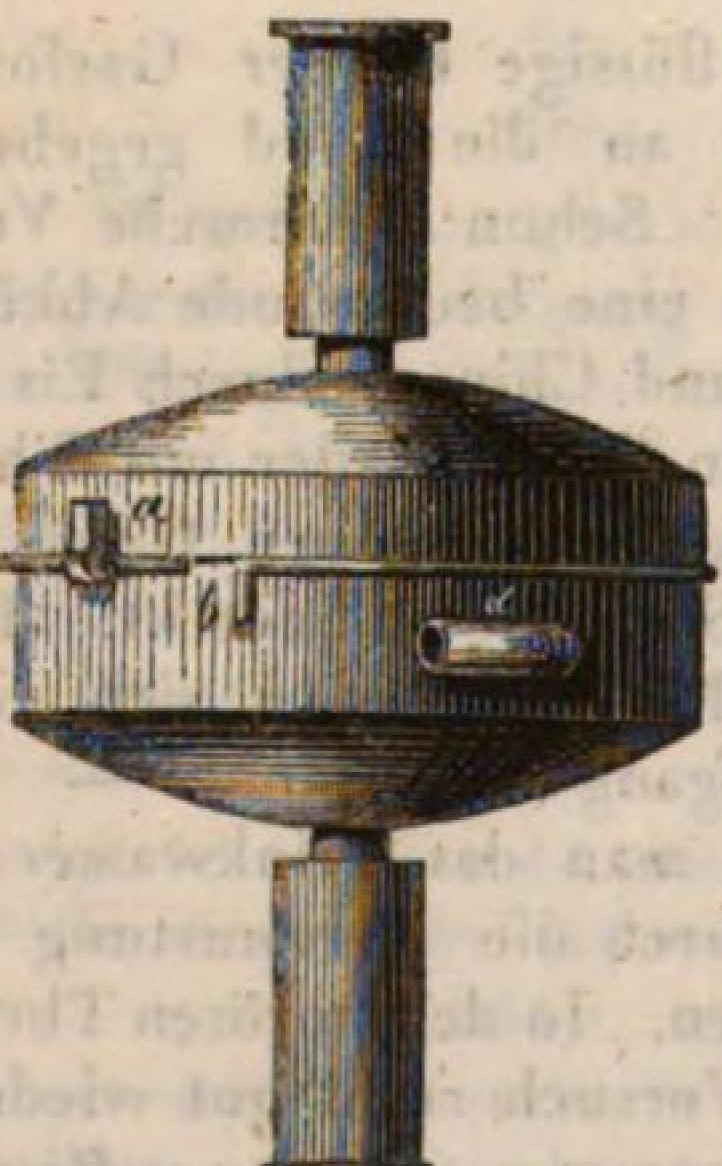
gung ist so bedeutend, dass Quecksiber gefriert. So niedrige Temperaturen sind mit dem Quecksilberthermometer nicht mehr zu bestimmen, da dieses Metall sich schon bei — 30° unregelmäfsig zusammenzuziehen beginnt. Ein bis — 9° abgekühltes Gemisch von 1 Th. Chlorcalcium mit 2 Th. Schnee erkältet sich bis — 42°; ein Gemisch von 0° aus 4 Th. Chlorcalcium und 3 Th. Schnee erzeugt eine Temperatur von — 49°, aus 3 Th. des Salzes und 2 Th. Schnee nur — 28°, wenn beide 0° Temperatur besafsen; waren sie aber vorher bis — 7° abgekühlt, so soll eine Abkühlung bis — 47° statthaben. Ein bis — 18° erkältetes Gemisch aus 2 Th. des Salzes und 1 Th. Schnee soll — 54° und ein bis — 40° erkältetes, dreimal soviel Chlorcalcium als Schnee enthaltendes Gemisch — 57° Temperatur am Weingeistthermometer zeigen. Gemenge anderer Salze mit Schnee sind meist weniger wirksam und sogar zumeist noch obendrein kostspieliger. Gleiche Theile Kochsalz und Schnee von 0° geben eine Temperatur von — 17,7°. Werden Kochsalz und Schnee darin abgekühlt und 2 Th. von letzterem mit 1 Th. des ersteren gemengt, so soll nur eine Temperaturerniedrigung bis zu — 20,5° erfolgen. Auch 1 Th. Kochsalz und 3 Th. Schnee, beide von 0°, sollen eine Temperatur von — 17,7° C. annehmen. Man glaubt, dass Fahrenheit den 0 Punkt seiner Thermometerscala auf diese Weise bestimmt hat.

Die Abkühlung, welche erfolgt, wenn flüssige Körper Gasform annehmen, hat in neuerer Zeit das Mittel an die Hand gegeben, äufserst niedrige Temperaturen zu erzeugen. Schon die rasche Verdampfung von Wasser an der Luft bewirkt eine bedeutende Abkühlung. Es ist bekannt, dass man in Thibet und China dadurch Eis zu erzeugen versteht, dass man Wasser in flachen Schalen oder mit Thon ausgeschlagenen Erdvertiefungen an luftigen, freigelegenen Orten in hellen windigen Nächten mit angefeuchtetem Stroh dünn bedeckt. Die Ausstrahlung und Verdampfung entzieht soviel Wärme, dass sich eine Eiskruste bildet, welche man vor Sonnenaufgang wegnimmt. — In Spanien und anderen heifsen Ländern pflegt man das Trinkwasser in den sogenannten Alcarazas (Bd. I. S. 176) durch die Verdunstung an der stets feucht bleibenden Oberfläche abzukühlen. In den porösen Thonbechern der galvanischen Säulen lässt sich der Versuch recht gut wiederholen. Umwickelt man die Kugel eines Thermometers mit etwas Baumwolle oder Leinwand, die man anfeuchtet, so sieht man das Quecksilber rasch sinken, namentlich, wenn man die Verdunstung durch Hin- und Herbewegen beschleunigt. Da die Verdunstung im luftleeren Raume noch viel rascher erfolgt, so kann man dadurch leicht Wasser zum Gefrieren bringen, dass man dasselbe in einem flachen dünnen Metallschälchen mit aus feinen Drähten gebildeten Füfsen (um die Wärmeleitung möglichst zu vermindern), unter die Glocke der Luftpumpe über eine grofse Oberfläche recht concentrirter Schwefelsäure stellt, die dazu dient, die sich bildenden Wasserdämpfe augenblicklich zu absorbiren. Nach Lawrence Smith gelingt dies noch besser, wenn man statt des Metallschälchens ein stark berufstes Uhrglas oder einen stark berufsten, ausgehöhlten Kork anwendet. In weniger als 4 Minuten soll man mit Hülfe einer guten Luftpumpe und recht concentrirter Schwefelsäure mit grofser Oberfläche leicht eine Unze Wasser gefrieren lassen können. Je niedriger der Siedepunkt einer Flüssigkeit liegt, desto rascher verdampft sie, desto stärkere Kälte bringt sie also auch durch

ihre Verdampfung hervor. Giefst man starken Alkohol, kölnisches Wasser oder Aether auf die Hand und befördert die Verdampfnng durch Reiben, so fühlt man starke Kälte. Befeuchtet man ein in Baumwolle eingehülltes Thermometer mit Aether und stellt es unter die Glocke der Luftpumpe, welche man rasch leer pumpt, so sinkt die Temperatur weit unter den Gefrierpunkt des Wassers. Man kann auf diese Weise sehr leicht enge Röhrchen voll Wasser zum Gefrieren bringen. Durch noch flüchtigere Substanzen, wie Schwefelkohlenstoff, flüssige schweflige Säure oder gar flüssige Kohlensäure, oder Stickoxydul, kann man die niedrigsten Temperaturen erzeugen.

Lässt man aus einer sehr feinen Oeffnung eines dazu geeigneten Recipienten durch Druck und Abkühlung zu einer Flüssigkeit condensirte Kohlensäure ausströmen, so erhält man eine weifse, fast breiartige Flüssigkeit, was davon herrührt, dass durch die dabei verdampfende Kohlensäure der Rest so stark erkältet wird, dass ein Theil derselben gefriert. Es bilden sich aufserdem schneeähnliche Flocken von fester Kohlensäure. Um die feste Kohlensäure zu sammeln, wendet man am besten zwei auf einander passende mit doppelten, hohlen Handgriffen versehene Becken von dünnem Messingblech an, wie Figur 2 zeigt.

Fig. 2.



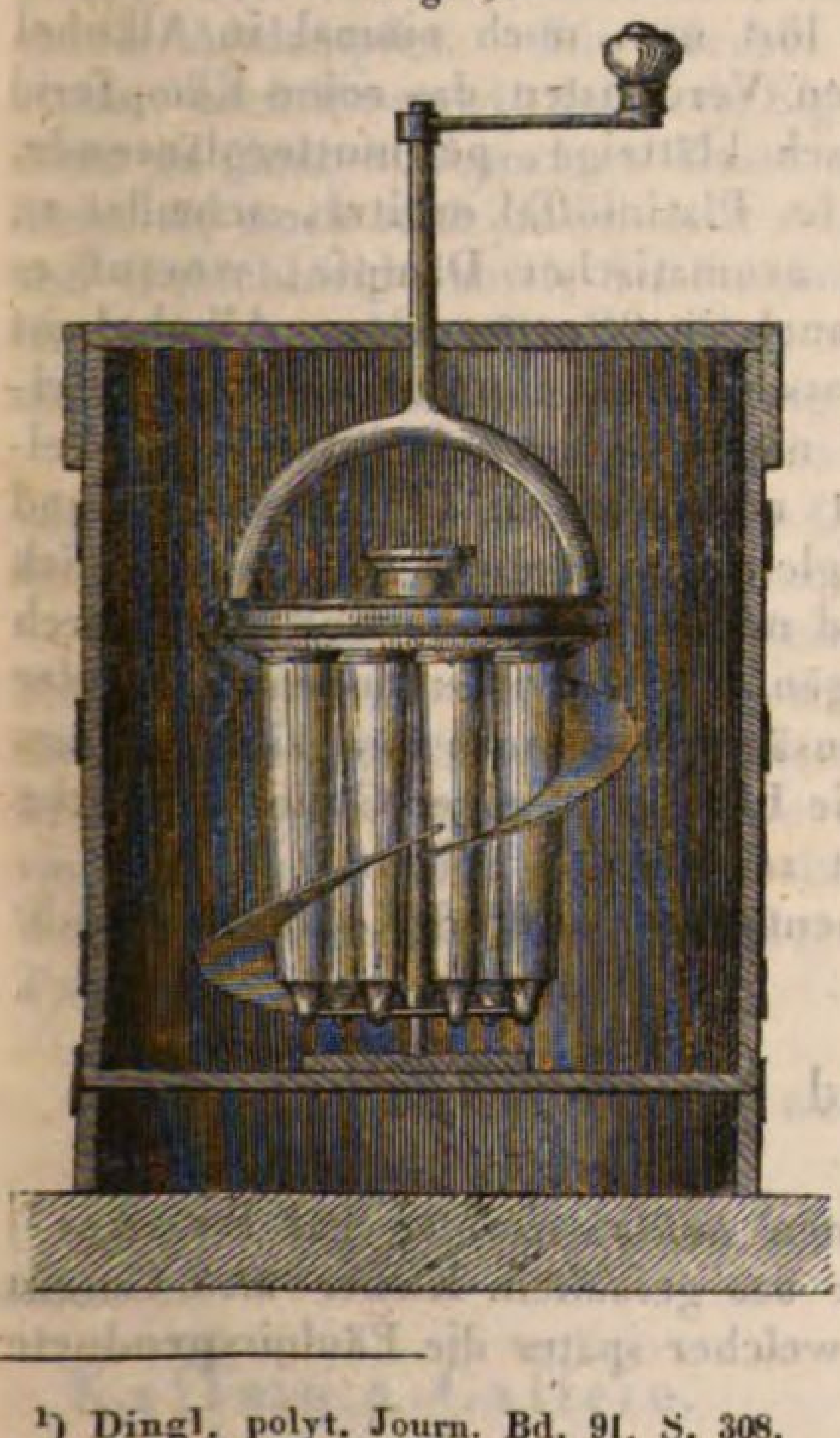
In die Röhre *d* steckt man die feine Oeffnung des Recipienten, welcher die comprimirte flüssige Säure enthält und lässt sie ausströmen, der gasförmig werdende Theil entweicht durch die hohlen Handhaben, die feste sammelt sich in den Becken. Beträpfelt man dieselbe mit Aether, so erhält man einen Brei, der sich durch seine Verdampfung unter — 90° abkühlt. Bringt man die feste Kohlensäure unter die Luftpumpe, so vermehrt sich die Kälte derselben um so stärker, je rascher die Verdampfung durch schnelles Auspumpen stattfindet. Wenn der Druck unter der Luftpumpe um einen Zoll geringer als der gewöhnliche atmosphärische Druck wird, so ist die Temperatur des Bades aus fester Kohlensäure auf — 76,65° C. gefallen; bei um 10 Zoll vermindertem Druck auf — 80,28° C.; um 20 Zoll auf — 85° C.; um 22 Zoll auf — 87,22° C.; um 24 Zoll auf — 90,56° C.; um 26 Zoll auf — 95° C.; um 27 Zoll auf — 98,88° C.; um 28 Zoll auf — 106,67° C.; um 28,2° Zoll auf — 110° C. Die niedrigste bis jetzt erzeugte Temperatur hat Natterer durch die freiwillige Verdampfung eines Gemenges von flüssigen Sticksoffoxydul mit Schwefelkohlenstoff erhalten, sie betrug — 140° C. Bei diesen aufserordentlich niedrigen Temperaturen kann man nur Thermometer mit Schwefelkohlenstoff gefüllt anwenden, weil Alkohol, selbst von 0,797 specif. Gewicht dabei zähe und dickflüssig wird.

Es ist bekannt, dass die Conditoren Milch, mit Zucker, Fruchtsäften und dergleichen versetzt, in zinnernen Büchsen zum Gefrieren bringen, indem sie dieselben in Gemische von gestofsenem Eis und Kochsalz stellen und rasch um ihre Axe drehen, wodurch alle Theile der abzukühlenden Flüssigkeit mit den zinnernen Wandungen des Gefäfses

in Berührung kommen und nicht gröfsere Krystallkörner zu bilden im Stande sind.

Namentlich in Frankreich hat man sich vielfach bemüht, durch künstliche Kältemischungen Wasser in Eis zu verwandeln und dazu passende Apparate erdacht, um das Product sowohl für die Küche wie für die Medicin zu annehmbarem Preise herzustellen. Boutigny[1]) wendet die oben angeführte Mischung von Glaubersalz und Schwefelsäure, Filhol[2]) Glaubersalz und Salzsäure oder salpetersaures Ammoniak, Goubaud[3]) Ammoniaksalze und Wasser an. Ersterer giefst das Wasser in dünne schmale vierseitige hohe Blechbüchsen, drückt deren Seitenwände durch eine eiserne Klammer zusammen, stellt sie in die in einem hölzernen Eimer enthaltene Kältemischung und nimmt die Klammer hinweg, sobald ein Theil des Wassers gefroren ist; dadurch kommt neues Wasser mit den von dem Eise getrennten, wieder eben gewordenen Wandungen in Berührung und gefriert vollständig, wenn man die Büchsen von Neuem in eine Kältemischung taucht. Dieser Handgriff ist wichtig, denn ohne denselben gefriert das Wasser nur sehr schwierig. Mit 14 Pfund der Kältemischung, deren Ingredienzien nicht über 10° C. warm gewesen, und die man in zwei Theile getheilt nach einander anwendet, pflegen 3 Pfund Wasser in 40—50 Minuten vollständig in Eis verwandelt zu werden. Filhol stellt einen zinnernen Cylinder, der an seiner Basis mit einem Zapfen, auf dem er sich leicht drehen lässt, versehen ist, und in eine Vertiefung des die Kältemischung enthaltenden Eimers passt, mitten in diese und dreht ihn rasch vermittelst einer Kurbel um seine Axe. Es sind daran zugleich ein Paar Rührhölzer angebracht, welche die Kältemischung fortwährend mengen. Goubaud wendet statt einer Büchse, sieben um eine Axe senkrecht von einander getrennt aufgestellte, kleinere Büchsen an, die oben in einer gemeinschaftlichen Dose enden und, mit einem gemeinschaftlichen Deckel verschlossen, in dem die Kältemischung enthaltenden Eimer stehen. Senkrecht auf die Axe, die Büchsen schraubenförmig umgebend, ist ein breiter Blechstreifen angelöthet, der bei ihrer Umdrehung als Rührer für die Kältemischung dient. Beistehende Figur wird leicht verständlich seyn. Nach einem Bericht der Societé d'Encouragement zu Paris, sollen 5 Pfund des nicht näher bezeichneten Gemisches von Ammoniaksalzen, von

Fig. 3.



[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. 91. S. 308.
[2]) Ebendas. Bd. 103. S. 80.
[3]) Ebendas. Bd. 102. S. 223.

denen das Pfund beinahe $\frac{1}{2}$ Thlr. kostet, mit circa 10 Pfd. Wasser gemengt, 1 Pfd. Wasser in einer Viertelstunde in den Büchsen zum Gefrieren bringen; dabei wird angegeben, es lasteten darauf nur $2\frac{3}{4}$ Sgr. Productionskosten, was offenbar nur dann der Fall seyn kann, wenn man die Ammoniaksalze wieder durch Abdampfen gewinnt. Der Apparat soll 10 Thlr. kosten; dennoch scheint er der praktischste von allen vorgeschlagenen zu seyn und beweifst unserer Ansicht nach, dass die künstliche Eisbereitung stets theuer bleiben und die Anlegung passender Eiskeller viel zweckmäfsiger seyn wird. *V.*

Kämpferid, ein von Brandes aus der Galgantwurzel (von *Kämpferia Galanga* L., *Alpinia Galanga* Swartz) dargestellter Körper. Die Wurzel wird mit Aether erschöpft und von dem Auszuge der Aether abdestillirt. Nach einigem Stehen scheidet sich aus dem Rückstande eine bräunlichgelbe, warzig körnige Materie ab, durchmengt mit einer balsamischen, scharf schmeckenden Masse. Letztere sucht man auf mechanischem Wege so viel als möglich abzusondern und scheidet dann durch wiederholtes Auflösen, erst in 60procentigem, dann in 90procentigem Alkohol, freiwilliges Verdunsten und Pressen zwischen Löschpapier immer mehr von derselben ab. Was nach dieser Behandlung zurückbleibt, schmeckt nur noch wenig scharf. Man behandelt nun mit kleinen Mengen kalten Aethers und presst jedesmal zwischen Löschpapier. Zuletzt löst man das Kämpferid wiederholt in warmem Aether, lässt es durch freiwillige Verdunstung sich abscheiden und presst zwischen Löschpapier. Durch Erhitzen bis 100° wird nun etwas ätherisches Oel abgeschieden, welches nach Nelkenöl riecht und schwerer ist als Wasser. Endlich löst man noch einmal in Alkohol von 90 Proc. und erhält beim dessen Verdunsten das reine Kämpferid gewöhnlich als gelbliche, krystallinisch blättrige, perlmutterglänzende, geruch- und geschmacklose Masse; im Platinlöffel erhitzt, schmilzt es, und bräunt sich unter Verbreitung aromatischer Dämpfe, worauf es sich zuletzt entzündet. In Aether, auch in 90procentigem Alkohol ist es leicht löslich, fast unlöslich in Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich das reine Kämpferid nach einiger Zeit intensiv dunkelgrün. Diese Färbung verschwindet nach einigen Tagen wieder und wird auch durch Zusatz von Wasser sogleich aufgehoben. In Aetzammoniak und Kalilauge löst sich das Kämpferid mit gelber Farbe und wird durch Säuren wieder daraus niedergeschlagen. Aus kohlensaurem Kali oder Natron treibt es im Kochen Kohlensäure aus und löst sich langsam darin auf. Beim Erkalten gesteht die Lösung zu einer Gallerte, welche das Kämpferid indess nicht unzersetzt zu enthalten scheint.

Brandes erhielt bei der Elementaranalyse 65,3 Kohlenstoff, 4,3 Wasserstoff und 30,4 Sauerstoff. *Wp.*

Käseoxyd s. Leucin und Aposepidin.

Käsesäure. Mit dem Namen *acide caséique* hat Proust[1]) eine Substanz bezeichnet, welche er aus gefaultem Kleber und Caseïn dargestellt hatte. Braconnot[2]), welcher später die Fäulnissproducte

[1]) Ann. de Phys. et de Chim. 2me sér. T. X. p. 38.
[2]) Ann. de Phys. et de Chim. 2me sér. T. XXXVI. p. 165.

des Caseïns untersuchte, erklärte die Käsesäure für ein Gemenge von freier Essigsäure mit Aposepedin (s. d. Art.) (Leucin) und mehreren andern nicht näher bestimmten thierischen Stoffen. Wenn es auch nach dem, was wir jetzt über die Fäulnissproducte des Caseïns und der analogen Stoffe wissen, unbezweifelbar ist, dass die nach Proust's Verfahren dargestellte Käsesäure kein wohl charakterisirbarer Stoff ist, so haben doch neuere Versuche von Bopp[1]) gezeigt, dass unter den Fäulnissproducten der albuminartigen Substanzen eine eigenthümliche Säure auftritt, welche mit der Käsesäure von Proust nahe übereinkommt, aber noch nicht in völlig reinem Zustande dargestellt werden konnte.

Proust giebt an, das aus abgerahmter Milch mit Essigsäure gefällte und ausgewaschene Caseïn in einem bedeckten Becherglase mit Wasser sich selbst zu überlassen, wobei es in kurzer Zeit in Fäulniss übergeht, welche man längere Zeit dauern lässt, worauf man die Masse in Wasser vertheilt und die Flüssigkeit durch Leinwand von dem ungelösten Theil scheidet. Die Lösung wird bei gelinder Wärme verdampft und die syrupartige Masse mit Alkohol versetzt und umgerührt, wodurch man eine Abscheidung des Käseoxyds (Leucins) bewirkt, während die Käsesäure gelöst bleibt. Man versetzt die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit absolutem Alkohol, so lange noch nach längerem Stehen sich etwas abscheidet. Der Alkohol wird endlich abdestillirt, der Rückstand mit Wasser und reinem Bleiweifs zum Kochen erhitzt, bis alles Ammoniak ausgetrieben, die Phosphorsäure gefällt ist und Essigsäure und Käsesäure sich mit Bleioxyd verbunden haben. Man filtrirt, fällt das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff und entfernt die freie Essigsäure durch Abdampfen. Die hierbei im Rückstand bleibende Käsesäure besitzt, nach Proust, folgende Eigenschaften: Sie ist syrupartig, in der Kälte zu einer honigartigen Masse erstarrend; sie fällt weder Kalk- noch Bleisalze, noch auch Zinnchlorür; dagegen wird salpetersaures Silberoxyd und Goldchlorid, sowie Sublimatlösung gefällt. Ebenso erzeugt Gerbsäure einem weifsen Niederschlag. Salpetersäure soll die Säure in Oxalsäure und Benzoësäure nebst wenig gelbem Bitterstoff verwandeln.

Das käsesaure Ammoniak krystallisirt nicht, besitzt einen salzigen, bittern und käseartigen Geruch; es verliert an der Luft Ammoniak und nimmt eine saure Reaction an.

Bopp hat auf ähnliche Weise aus den gefaulten albuminartigen Stoffen eine Säure dargestellt, welche der Käsesäure von Proust sich ähnlich verhielt. Sie war besonders dadurch charakterisirt, dass sie bei Behandlung mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure Tyrosin, neben einem braunen, nicht weiter charakterisirten Stoff lieferte. Es erscheint hiernach nicht unwahrscheinlich, dass die Käsesäure eine gepaarte Tyrosinverbindung darstellt. *Stkr.*

Käsestoff syn. mit Casein.

Kaffeegerbsäure s. Caffeegerbsäure und Caffeesäure.

Kaffein s. Caffein.

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. LXIX. S. 16.

Kaisergrün s. Grün, Schweinfurter.

Kakodyl, Radikal der Kakodylverbindungen, 1842 von Bunsen entdeckt. Formel: C_4H_6As, oder $(C_2H_3)_2^\frown As$. Zeichen Kd.

Zusammensetzung:

4 Aeq.	Kohlenstoff . . .	300,0 —	22,9
6 »	Wasserstoff . . .	75,0 —	5,7
1 »	Arsenik	937,5 —	71,4
1 Aeq.	Kakodyl	1312,5 —	100,0.

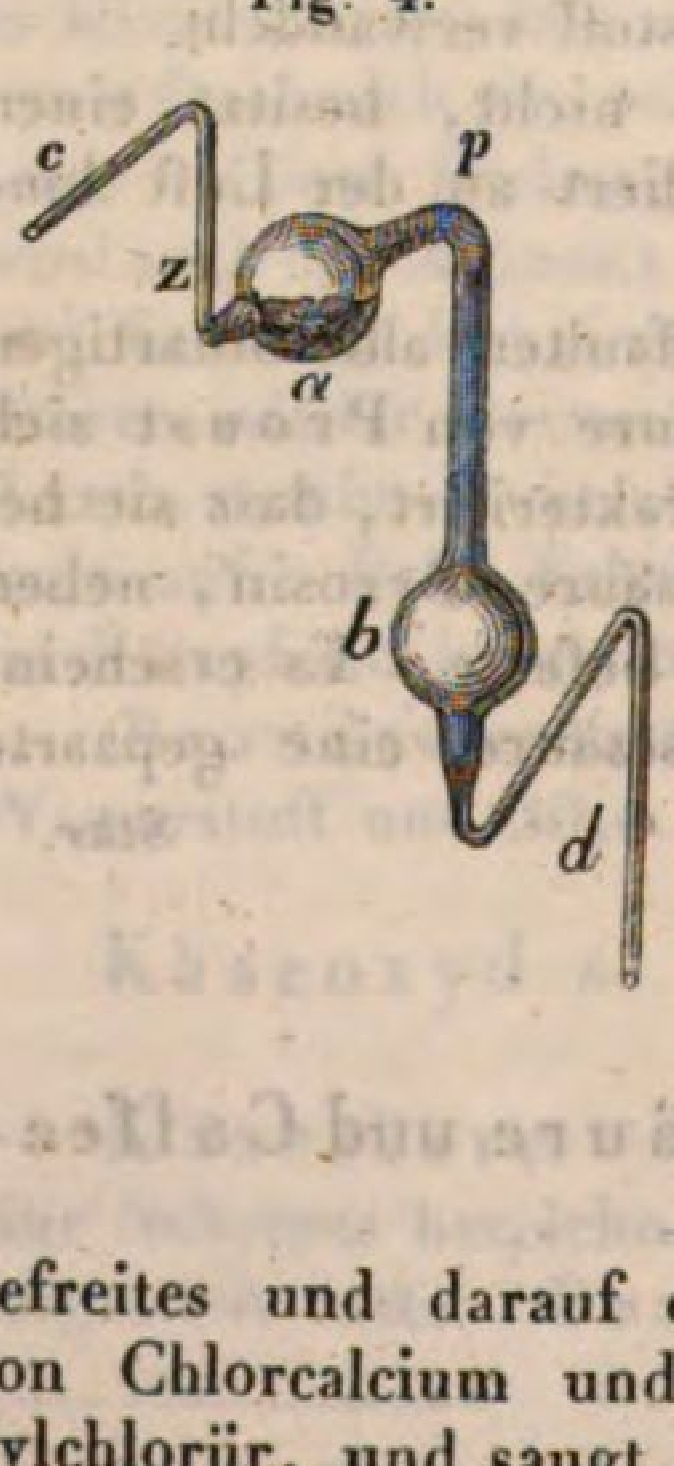
In Gasform:

2 Vol.	Kohlendampf	1,6584
6 »	Wasserstoffgas	0,4146
1 »	Arsenikdampf	5,1826
1 Vol.	Kakodylgas	7,2556.

Das Kakodyl bildet einen Gemengtheil des rohen Kakodyloxyds, welches demselben wahrscheinlich seine Eigenschaft, an der Luft zu rauchen und sich zu entzünden, verdankt. Es gelingt jedoch nicht, das Radikal aus diesem Gemische unmittelbar abzuscheiden. Die Isolirung desselben geschieht, nach Bunsen, am besten aus dem Chlorkakodyl durch Einwirkung von metallischem Zink auf dasselbe bei erhöhter Temperatur; sie wird durch den Umstand wesentlich befördert, dass das gebildete Chlorzink sowohl in dem Chlorkakodyl wie in dem Kakodyl selbst auflöslich ist, das Zink daher bis zu Ende der Zersetzung immer eine blanke metallische Oberfläche behält.

Die energische Verwandtschaft des Kakodyls zum Sauerstoff der Luft erfordert bei seiner Darstellung besondere Vorsichtsmaafsregeln. Bunsen hat sich dazu des folgenden Verfahrens bedient: Eine mäfsig starke, etwas weite gewöhnliche Gasleitungsröhre wird an zwei, etwa 6 Zoll von einander entfernten Stellen *a* und *b*, Fig. 4, vor der Glasbläserlampe kugelförmig erweitert, darauf das eine Ende unterhalb *b* zu einer feinen Spitze ausgezogen und letztere, wie die beistehende Figur zeigt, zwei Mal in spitzen Winkeln gebogen. Durch das weite offene entgegengesetzte Ende der Röhre bringt man alsdann aus einem gereinigten dünnen Zinkblech fein geschnittene Zinkspähne in die Kugel *a*, zieht darauf dasselbe dicht vor dieser Kugel ebenfalls zu einer feinen, zwei Mal gebogenen Spitze aus und füllt den ganzen Apparat sorgfältig mit reiner, trockener Kohlensäure. Um die das Zink enthaltende Kugel *a*, worin die Reduction stattfinden soll, mit der zu zerlegenden Flüssigkeit zu füllen, taucht man den offenen Schenkel *c* in reines, durch dreimalige Digestion des Kakodyloxyds mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure von Oxyd befreites und darauf durch mehrtägiges Stehen über einem Gemenge von Chlorcalcium und Aetzkalk entwässertes und entsäuertes Kakodylchlorür, und saugt davon mittelst einer kleinen, mit dem Schenkel *d* verbundenen Handluftpumpe so viel in den Apparat ein, bis die Kugel *a*

Fig. 4.



etwa bis zur Hälfte ihres Volumens damit gefüllt ist, worauf man einerseits die offene Spitze *d* mit der Löthrohrflamme rasch verschliefst und anderseits den Schenkel *c* bei *z* abschmilzt. Die Reduction des Chlorkakodyls geht ohne Gasentwickelung schon bei 100° vor sich, und wird am besten auf die Weise ausgeführt, dass man den Apparat, umgekehrt mit der Kugel *b* nach oben gerichtet, drei Stunden lang in kochendes Wasser stellt. Das Zink löst sich mit Leichtigkeit auf, während die Flüssigkeit eine etwas dunkle Farbe annimmt. Es scheint sich hierbei zuerst eine Verbindung von Chlorzink mit Chlorkakodyl zu bilden, welche, wenn man den Apparat aus dem Wasserbade nimmt und auf 50° erkalten lässt, in grofsen cubischen Krystallen anschiefst, die beim Erwärmen sich wiederum lösen. Nach mehrstündiger Einwirkung bei 100° findet sich zuletzt der ganze Inhalt der Kugel in eine weifse trockene Salzmasse verwandelt, die zwischen 110° und 120° wieder zu einem ölartigen Liquidum schmilzt. Es gelingt nicht, durch stärkeres Erhitzen der Kugel *a*, unter Abkühlung des abwärts gekehrten Schenkels *b*, das flüchtige Kakodyl von dem Chlorzink zu trennen, weil es von diesem schon unterhalb seiner Siedetemperatur in weiter unten zu beschreibende Producte zerlegt wird. Um es davon zu scheiden, wird die Spitze *d* unter frisch ausgekochtem Wasser geöffnet, darauf durch Erhitzen des ganzen Apparats die eingeschlossene Kohlensäure ausgetrieben und erkalten lassen, bis sich die Kugel *b* an der Stelle des ausgetretenen Gases fast ganz mit Wasser gefüllt hat. Nachdem die Spitze *d* wiederum hermetisch verschlossen ist, lässt man durch Neigung des Apparats das Wasser aus *b* in die Kugel *a* einfliefsen. Durch gelindes Erwärmen erhält man alsdann nach einiger Zeit eine Lösung von Chlorzink, und Kakodyl als ein schweres ölartiges Liquidum, welches sich auf dem Boden ansammelt und nebst dem übrig gebliebenen blanken metallischen Zink von der Chlorzinklösung bedeckt wird.

Zur weiteren Reinigung des Kakodyls und zunächst zum Entwässern desselben dient der Fig. 5 abgebildete Apparat, dessen Kugel *g* vor dem Ausziehen des unteren Schenkels mit Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt ist. Derselbe wird mit Kohlensäure gefüllt und an beiden Enden durch Abschmelzen der Spitzen hermetisch verschlossen. Vor dem Gebrauch wird die Spitze *n* wieder geöffnet und mit einer kleinen Handluftpumpe luftdicht verbunden. Durch die dann ebenfalls geöffnete Spitze *o*, welche in den bei *p* abgesprengten Schenkel der Kugel *g*, Fig. 4, bis in die Kakodylschicht eingeführt wird, saugt man letzteres mit der kleinen Pumpe in die Kugel *c*, worauf man die beiden Spitzen *n* und *o* sogleich wieder hermetisch verschliefst.

Fig. 5.



Nachdem das Kakodyl hierin durch das Chlorcalcium entwässert ist, bringt man es in einen zweiten, dem Fig. 4 abgebildeten gleichen, vor dem Gebrauche mit Kohlensäure gefüllten Destillationsapparat, dessen Kugel *a*, wie vorhin, Zink enthält. Das Einfüllen der Substanz geschieht auf die nämliche Weise wie vorhin, dadurch dass man den Schenkel *c* in die Kugel *g* des Trockenapparates einführt, welcher durch Absprengen des oberen Schenkels bei *s* zuvor geöffnet ist und die Flüssigkeit durch die mit dem Schenkel *d* verbundene kleine Pumpe aufsaugt, worauf man

die beiden Schenkel dicht unterhalb *a* und *b* abschmilzt. Der Apparat besitzt dann die in Fig. 6 abgebildetete Form. Um das Kakodyl von

Fig. 6.



einem geringen Gehalt an Chlorür vollständig zu befreien, wird es auf die durch Fig. 6 angedeutete Weise von dem in der Destillationskugel befindlichen Zink wiederholt abdestillirt, indem man das in die durch kaltes Wasser abgekühlte Recipientenkugel Uebergehende einige Male in die erstere übergieſst. Das nach der dritten oder vierten Rectifikation erhaltene wasserhelle Destillat wird dann zur völligen Reinigung in der Recipientenkugel bis auf — 6° abgekühlt, wobei die Flüssigkeit erstarrt, und wenn ²⁄₃ derselben in Krystallen angeschlossen ist, der übrige flüssige Theil in die Destillationskugel zurückgegossen. Die zurückbleibenden Krystalle sind reines Kakodyl.

Es besitzt folgende Eigenschaften. Es ist ein wasserhelles, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum, dem Oxyde im Aeuſsern und im Geruche sehr ähnlich, entzündet sich an der Luft momentan und verbrennt mit einer fahlen Arsenikflamme zu Kohlensäure, Wasser und arseniger Säure, welche als weiſser Rauch aufsteigt. Nebenbei scheidet sich, wenn die Sauerstoffmenge zur Verbrennung unzureichend ist, etwas Erytrarsin und schwarzes metallisches Arsenik ab. Bei so sparsamem Luftzutritte, dass keine Entzündung eintritt, stöſst es weiſse Nebel aus und verwandelt sich dabei in Kakodyloxyd und Kakodylsäure. Es siedet ohngefähr bei 170° und erstarrt bei — 6° bis auf den letzten Tropfen zu einer eisähnlichen Masse, welche gleich den Eisblumen auf den Fensterscheiben die Glaswände überzieht. Durch langsame Abkühlung erhält man gröſsere Krystalle, quadratrische Prismen mit einer gegen die Seitenfläche gerichteten Flächenzone. Das specifische Gewicht seines Dampfes beträgt dem Versuche zu Folge 7,101, welche Zahl mit der berechneten 7,235 nahe übereinstimmt.

Das Kakodyl verbindet sich gleich dem Kalium und den anderen stark elektro-positiven Metallen, direkt mit Sauerstoff, und den übrigen negativen Elementen. Schwefel, in geringer Menge zugesetzt, löst sich darin zu einer wasserhellen Flüssigkeit auf, zu Kakodylsulfuret, welches, mit mehr Schwefel versetzt, in die feste höhere Schweflungsstufe übergeht. Mit Chlorwasser übergossen, verwandelt es sich unter Entfärbung desselben in Chlorkakodyl. — Salpetersäure löst es unter Bildung von salpetersaurem Kakodyloxyd, welches auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd eine reichliche Fällung von salpetersaurem Silberoxyd-Kakodyloxyd giebt Eine Lösung von Quecksilberchlorid wird augenblicklich davon zu Chlorür reducirt, worauf Kakodyl-Quecksilberchlorid anschieſst. Durch Behandlung mit Salzsäure und Zinn entsteht neben anderen Producten auf eine etwas unerklärte Weise Erytrarsin. — Rauchende Schwefelsäure löst das Kakodyl in der Kälte unter Entbindung von schwefliger Säure auf, ohne sich zu schwärzen. Beim Erwärmen entweicht eine angenehm ätherartig riechende Substanz, welche mit dem schwefelsauren Aetherol Aehnlichkeit besitzt. — Wird das Kakodyl einer Temperatur von 400° bis 500° ausgesetzt, indem man es in

einer gekrümmten Glocke über Quecksilber erhitzt, so zerlegt es sich in metallisches Arsenik, welches sich als schwarze Masse abscheidet, und in ein mit bunter leuchtender Flamme verbrennendes Gasgemenge, welches aus 2 Vol. Grubengas und 1 Vol. ölbildendem Gas besteht:

$$C_4H_6As = C_2H_4 + C_2H_2 + As.$$

Durch Destillation über Chlorzink in einer zweischenklichen, hermetisch verschlossenen Röhre erleidet es eine eigenthümliche Zersetzung, in Folge deren man ein Gemenge mehrerer Flüssigkeiten mit verschiedenem Arsenikgehalt und sehr abweichenden Siedepunkten enthält. Werden die zwischen 200° und 260° übergegangenen Producte abermals in einem ähnlichen Apparate für sich destillirt, so geht zuerst zwischen 90° und 100° ein wasserhelles, dünnflüssiges Liquidum über von ätherartigem Geruch, welches kaum mehr selbst entzündlich ist, bei — 18° noch nicht erstarrt, und Kohlenstoff, Wasserstoff und Arsenik etwa in dem Verhältniss von $C_4:H_{6.1}:As_{0.6}$ enthält. Die zwischen 100° und 170° und von da bis 200° überdestillirenden, getrennt gesammelten Producte zeigten sich reich an Kakodyl, äufserst selbstentzündlich, und setzten dasselbe bei — 8° in prismatischen Krystallen ab. Im letzteren betrug der Arsenikgehalt 1,2 Aeq. auf 4 Aeq. Kohlenstoff. Es ist zweifelhaft, ob diese Flüssigkeiten Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit mehreren dem Kakodyl analog zusammengesetzten Verbindungen sind, welche Arsenik in anderen Aequivalentverhältnissen als das Kakodyl enthalten, oder ob sie aus einem Gemenge mehrerer Substanzen bestehen, welche den Kohlenwasserstoff des Kakodyls mit verschiedenen Mengen von Arsenik verbunden enthalten.

Das Kakodyl verdankt seinen Namen dem den meisten seiner Verbindungen eigenthümlichen furchtbaren Geruch, und der in der Endung des Namens ausgesprochenen Vorstellung, dass die darin vereinigten 11 Aequivalente zusammen eine Einheit bilden, welche als solche die Rolle eines einfachen Radikals spielt. Bunsen hat gezeigt, dass das Kakodyl mit den einfachen unorganischen Stoffen die Eigenschaften theilt, welche letztere als Radikale charakterisiren, dass es nämlich die Fähigkeit besitzt, aus seinen Verbindungen direct abgeschieden zu werden, ferner durch unmittelbare Vereinigung mit anderen Elementen wieder in jene Verbindungen überzugehen, und endlich dass es bei der Vereinigung mit anderen Elementen nicht allein denselben Condensationsgesetzen folgt, wornach sich jene mit einander verbinden, sondern auch genau die Dichtigkeit besitzt, welche aus der beobachteten Dampfdichte seiner Verbindungen nach jenem Condensationsgesetz durch Berechnung abgeleitet ist.

Ueber die rationelle Zusammensetzung des Kakodyls sind sehr verschiedene Ansichten aufgestellt, von denen die meisten mehr das Ergebniss theoretischer Speculationen, als auf Versuche basirt sind. Dumas nimmt darin das Glied H_2As, dem Amid entsprechend, mit dem Kohlenwasserstoff C_4H_4 verbunden an; nach Laurent ist es als eine innige Verbindung von einem, dem Ammoniak correspondirenden Arsenikwasserstoff mit Acetyl: C_4H_3, zu betrachten; Löwig hält es sogar für ein binäres Radikal, worin ein Theil des Kohlenstoffs durch Arsenik vertreten ist.

Nach Analogie des Acetyls und in Uebereinstimmung mit den S. 6 im Supplement und Bd. III. S. 442 ausgesprochenen Ansichten über die gepaarten Radikale kann man das Kakodyl als eine gepaarte Verbindung

von 1 Aeq. Arsen mit 2 Aeq. Methyl betrachten, worin das Arsenik vorzugsweise den Angriffpunkt für die Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs, Chlors, Schwefels etc. ausmacht. Seine rationelle Zusammensetzung würde dieser Ansicht gemäfs durch die Formel $(C_2H_3)_2{}^\frown As$ auszudrücken seyn. Vor Allem gewinnt hierdurch die Bildungsweise des Kakodyloxyds die allereinfachste Erklärung, wie sich aus folgender Gleichung ergiebt:

$$2(KO\,.\,(C_2H_3)^\frown C_2O_3) + AsO_3 = (C_2H_3)_2{}^\frown AsO + 2(KO\,.\,CO_2) + 2CO_2.$$

Die Vorstellung, dass das Kakodyl wirklich Methyl als solches enthalte, findet auch noch darin eine gewisse Bestätigung, dass sich mehrere Kakodylverbindungen in bekannte Glieder der Methylreihe, z. B. kakodylsaures Kakodylsuperchlorid beim Erwärmen in Methylchlorür, direkt überführen lassen. *H. K.*

Kakodylbromür, Bromarsin. Formel: $(C_2H_3)_2{}^\frown AsBr = KdBr$. Es ensteht durch Destillation von Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd mit höchst concentrirter Bromwasserstoffsäure, und geht als eine nicht rauchende, gelb gefärbte Flüssigkeit in die Vorlage über, welche in ihren Eigenschaften mit dem Kakodylchlorür die gröfste Aehnlichkeit besitzt. Beim Erhitzen mit Wasser zerlegt es sich in Bromwasserstoffsäure und an der Luft rauchendes

Basisches Kakodylbromür: $KdO\,.\,3KdBr$. Diese Verbindung bildet sich auch direct durch wiederholte Destillation von Kakodyloxyd mit ziemlich concentrirter Bromwasserstoffsäure. Nachdem sie durch abermalige Destillation mit Kreidepulver und Wasser bei völligem Abschluss der Luft von der beigemengten freien Säure gereinigt, darauf über Chlorcalcium getrocknet und in einem mit Kohlensäure gefüllten hermetisch verschlossenen Apparat für sich destillirt ist, bildet sie eine gelbliche, in Wasser unlösliche, an der Luft rauchende, dem Bromkakodyl übrigens sehr ähnliche Flüssigkeit, welche die Eigenthümlichkeit besitzt, beim Erwärmen farblos zu werden, aber beim Erkalten seine ursprüngliche gelbe Farbe wieder anzunehmen. — Wird das basische Bromkakodyl mit metallischem Quecksilber erhitzt, so verwandelt es sich ohne Gasentwickelung in eine süfse, citronengelbe, leicht schmelzbare und ohne Zersetzung flüchtige Substanz, die beim Kochen mit Wasser in Quecksilber und eine mit den Wasserdämpfen übergehende rauchende Flüssigkeit zerfällt. In höherer Temperatur scheidet sich Quecksilber und Quecksilberbromür ab, unter Entbindung stinkender arsenikalischer Producte. *H. K.*

Kakodylchlorid, kakodylsaures: $3KdCl_2\,.\,2KdO_3$. Das 2 Aeq. Chlor enthaltende Kakodylchlorid ist im freien Zustande unbekannt. In Verbindung mit Kakodylsäure bildet es das ölartige Zersetzungsproduct des Kakodylsuperchlorids oder kakodylsauren Kakodylsuperchlorids (s. d.) durch Erhitzen. Die Bildung des Kakodylchlorids für sich neben Methylchlorür und arseniger Säure aus einem Gemenge von 2 Aeq. Kakodylsuperchlorid und 1 Aeq. Kakodylsäure findet in folgender Gleichung eine ganz einfache Erklärung:

$$2(C_2H_3)_2{}^\frown AsCl_3 + (C_2H_3)_2{}^\frown AsO_3 = AsO_3 + 2C_2H_3Cl + 2(C_2H_3)_2{}^\frown AsCl_2.$$

Wenn man in Betracht zieht, dass beim Erhitzen des Kakodylsuperchlorids der obigen Zersetzung jedenfalls eine theilweise Zerlegung

desselben mit dem damit chemisch gebundenen Wasser in Kakodylsäure und Salzsäure vorhergeht, so ist nicht nur die in obiger Gleichung ausgesprochene Umsetzung der Elemente, sondern auch das Zustandekommen einer Verbindung von der Zusammensetzung des kakodylsauren Kakodylchlorids leicht zu verstehen. Es ist schwieriger einzusehen, wie dieselbe Verbindung durch Erhitzen der Krystalle des kakodylsauren Kakodylsuperchlorids entstehen soll, und nicht unwahrscheinlich, dass zwei oder mehrere Verbindungen der Kakodylsäure mit dem Chlorid existiren, aufser der obigen vielleicht noch die Verbindung $2\,Kd\,Cl_2 \,.\, 3\,Kd\,O_3$, welche sich gerade aus dem kakodylsauren Kakodylsuperchlorid (s. d.) am einfachsten herleiten lässt.

Die von Bunsen untersuchte und analysirte Substanz ist das Destillationsproduct des Kakodylsuperchlorids. Ueber Aetzbaryt von Salzsäure und Wasser befreit und darauf in einer zweischenklichen hermetisch verschlossenen Röhre destillirt, stellt sie eine farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche, dem Kakodylchlorür sehr ähnliche Flüssigkeit dar, welche durch ihre specifische, heftige Einwirkung auf die Geruchsnerven ausgezeichnet ist. Der anfangs unmerkliche Geruch, den man wahrnimmt, wenn man nur wenige Secunden auf einen damit befeuchteten Glasstab riecht, steigert sich nach kurzer Zeit zu einer übermäfsigen Stärke, und bewirkt heftiges Niesen, profuse Schleimabsonderung und Röthung von Nase und Augen. Riecht man an eine etwas gröfsere Quantität, so geht der Geruch allmälig in ein unerträgliches Gefühl über, verbunden mit einem bohrenden Schmerze im kleinen Gehirn.

Die alkoholische Lösung des kakodylsauren Kakodylchlorids giebt mit einer eben solchen Auflösung von Quecksilberchlorid dieselbe, in seideglänzenden Schüppchen krystallisirende Quecksilberverbindung ($Kd\,O \,.\, 2\,Hg\,Cl$ oder $Kd\,Cl_2 \,.\, Hg_2\,Cl$), welche das Kakodyloxyd mit Quecksilberchlorid erzeugt, mit dem Unterschiede, dass gleichzeitig keine Abscheidung von Quecksilberchlorür stattfindet. *H. K.*

Kakodylchlorür, Chlorarsin, Formel: $(C_2H_3)_2\,As\,Cl = Kd\,Cl$. Es entsteht durch Destillation von Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd mit höchst concentrirter Salzsäure. Das Destillat wird, ohne es mit Wasser in Berührung zu bringen, durch Chlorcalcium und Aetzkalk von Wasser und der beigemengten Salzsäure befreit und in einer kleinen mit Kohlensäure gefüllten, hermetisch verschlossenen Destillationsröhre destillirt. — Das Chlorkakodyl bildet sich auch unmittelbar durch Destillation von Kakodyloxyd mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, doch bleibt dem so erhaltenen Product, auch nach oft wiederholter Destillation mit erneuerter Säure, immer basisches Chlorid beigemengt.

Das Kakodylchlorür bildet ein wasserhelles ätherartiges, im Wasser untersinkendes, und darin, wie in Aether unlösliches, in Alkohol leicht lösliches Liquidum von sehr heftigem, durchdringendem, betäubendem Geruch, der den des Oxyds an Stärke weit übertrifft. In gröfserer Menge eingeathmet, afficirt es in dem Maafse die Schleimhaut der Nase, dass diese anschwillt, und macht die Augen thränen und selbst mit Blut unterlaufen.

Es bleibt bei — 45° noch flüssig, siedet wenige Grade unter 100°, raucht nicht an der Luft. Das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 4,56 (berechnet 4,85). Es enthält demnach ½ Volumen Kakodyl mit

½ Volumen Chlor zu 1 Volumen ohne Condensation verbunden. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit fahler Arsenikflamme unter Absatz von Arsenik und arseniger Säure und Ausgabe von salzsauren Dämpfen. In einer Atmosphäre von Sauerstoff erhitzt, verbrennt es mit heftiger Explosion. Bei langsamem Luftzutritt setzen sich daraus wasserhelle Krystalle (von Kakodylsäure?) ab. — Im Chlorgas entzündet es sich von selbst unter Abscheidung von Kohle. — Verdünnte Salpetersäure löst es ohne Zersetzung auf, concentrirte Säure dagegen bewirkt Entzündung und Explosion. Schwache Säuren sind überhaupt ohne Einwirkung darauf, Schwefelsäure und Phosphorsäure dagegen machen daraus Salzsäure drei. — Aus der alkoholischen Lösung des Chlorkakodyls wird sein Chlor durch salpetersaures Silberoxyd vollständig als Chlorsilber ausgefällt, wodurch es sich von den meisten der organischen Chlorverbindungen unterscheidet, welche das Chlor, wie im Aethylchlorür, Acetylchlorid, viel inniger gebunden enthalten. — Eine alkoholische Kalilösung scheidet Chlorkalium ab und erzeugt eine im Wasser und Alkohol lösliche, flüchtige, ätherartige Substanz, von unbekannter Zusammensetzung (C_4H_5As? Bunsen), welche kein Chlor mehr enthält. — In Dampfform über erhitzten Kalk geleitet, giebt es seinen Chlor nicht eher an denselben ab, als bis völlige Zersetzung desselben erfolgt. Eben so wenig entziehen ihm Aetzbaryt und Aetzkalk Salzsäure. — Trockenes Ammoniakgas verwandelt es in eine weiſse Salzmasse, welche bei Behandlung mit Alkohol Salmiak zurücklässt. — Von metallischem Zink und Zinn wird es bei einer Temperatur von 100° unter Bildung von Metallchlorür zu Kakodyl (s. d.) reducirt.

Wasserhaltiges Kakodylchlorür, wahrscheinlich Kd€l. HO. Reines Kakodyloxyd absorbirt, bei sorgfältig abgehaltenem Zutritt von Luft, trockenes Chlorwasserstoffsäuregas mit groſser Begierde und unter starker Wärmeentwickelung. Während sich eine kleine Menge eines ziegelrothen Pulvers Erytrarsin (s. d. weiter unten), abscheidet, theilt es sich anfangs in zwei Schichten, die sich bei fortgesetztem Einleiten von Salzsäuregas unter beständiger Abkühlung nachher wieder zu einer homogenen Flüssigkeit vereinigen, woraus sich bei Berührung mit eckigen Körpern eine Menge Gas entwickelt. Wird dieselbe in einer Atmosphäre von Kohlensäure so lange erhitzt, bis kein Gas (nebst Wasserdämpfen) mehr entweicht, so theilt sie sich wieder in jene beiden Schichten, eine obere dünnflüssige von Kakodylchlorür und eine untere von zäher dickflüssiger Beschaffenheit, welche sich auch nach der Destillation in der Vorlage wiederfinden. Dass diese untere Schicht ein wasserhaltiges Kakodylchlorür ist, erhält noch dadurch eine Bestätigung, dass geschmolzenes Chlorcalcium darin zerflieſst und fast reines Kakodylchlorür zurücklässt. Da es beim Erhitzen Wasser verliert und ohnedies mit Salzsäure verunreinigt bleibt, so hat es in reiner Gestalt nicht erhalten, noch analysirt werden können.

Basisches Kakodylchlorür: KdO.3Kd€l. Entsteht durch Behandlung des Chlorürs mit Wasser oder durch Destillation von Kakodyloxyd mit wässeriger Chlorwasserstoffsäure. Das auf die letztere Art erhaltene Product, mit Kreidepulver und Wasser bei völligem Ausschluss der Luft destillirt, dann über Chlorcalcium getrocknet, und darauf noch einmal für sich in einer mit Kohlensäure gefüllten hermetisch verschlossenen Röhre destillirt, ist eine dem Chlorkakodyl sehr ähnliche Flüssigkeit, jedoch von minder starkem Geruch. Sie stöſst an der Luft weiſse

Dämpfe aus, siedet bei 109°. Ihre Dampfdichte beträgt dem Versuche zufolge 5,46, was einer Verbindung von $^3/_4$ Vol. Kakodylchlorür mit $^1/_4$ Vol. Kakodyloxyd zu 1 Vol. (berechnet 5,566) entspricht.

Das Kakodylchlorür vereinigt sich mit anderen Chloriden zu eigenthümlichen Doppelsalzen, die jedoch mit Ausnahme der beiden nachfolgenden wenig beständig sind.

Kakodyl-Kupferchlorür: Kd€l.Cu_2€l, entsteht beim Vermischen einer alkokolischen Lösung von Kakodyloxyd mit einer Auflösung von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure als ein voluminöser, breiiger, weifser Niederschlag. Um das von demselben umschlossene, ausgeschiedene freie Chlorkakodyl mit dem Kupfersalz vollkommen zu verbinden, wird der Niederschlag in einer Reibschale mit einem Ueberschuss von Salzsäure zerrieben, darauf bei völligem Ausschluss der Luft zuerst mit concentrirter, dann mit verdünnter Säure und endlich mit Wasser möglichst schnell ausgewaschen, darauf noch feucht zwischen Fliefspapier ausgepresst und im luftleeren Raume getrocknet. Durch zu langes Auswaschen wird er zersetzt und zuletzt ganz aufgelöst.

Das so gereinigte Doppelsalz bildet ein kakodylartig riechendes, weifses, körniges Pulver, welches durch angehende Zersetzung gelblich zu seyn pflegt; es ist in Alkohol und Aether unlöslich, wird von kochendem Wasser zersetzt, färbt sich an der Luft grün von gebildetem Kupferchlorid unter Ausgabe stinkender arsenikalischer Producte. Beim Erhitzen entweicht mit grüner Flamme Chlorkakodyl, und Kupferchlorür bleibt zurück.

Kakodyl-Platinchlorid, wahrscheinlich Kd€l.Pt$€l_2$, erhält man beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylchlorür und Platinchlorid als ziegelrothen Niederschlag, welcher durch Kochen oder Auswaschen mit Wasser eine höchst merkwürdige Metamorphose erleidet, indem er sich dabei zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit auflöst, woraus beim Abdampfen eine neue farblose, in grofsen Nadeln krystallisirende sehr beständige Verbindung anschiefst. Dieselbe enthält, analog den Reiset'schen Platinverbindungen, ein platinhaltiges Radikal, worin das Kakodyl die Rolle des Ammoniaks (der Reiset'schen Basen) zu spielen scheint. Dasselbe geht mit den Haloïden Verbindungen ein und bildet mit Sauerstoff eine Basis, die sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen vereinigt.

Erytrarsin.

Formel: C_4 H_6 As_3 O_3. Mit dem Namen Erytrarsin ist der ziegelrothe, flockige Niederschlag benannt, welcher sich beim Uebergiefsen von Kakodyloxyd mit concentrirter Salzsäure in geringer Menge abscheidet, und nach der Destillation von etwas dichterer Beschaffenheit und dunklerer Farbe in der Retorte zurückbleibt. Durch öfter wiederholtes Auskochen mit absolutem Alkohol kann es leicht frei von Chlor erhalten werden. Nach dem Trocknen bildet das Erytrarsin eine ins Stahlblaue spielende, dunkelrothe, fast geruchlose, amorphe Masse, die zerrieben ein ziegelrothes Pulver bildet, aus der Luft langsam Sauerstoff aufnimmt und sich mit einer weifsen Schicht, wahrscheinlich von arseniger Säure, bedeckt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether, so wie in Kalilauge unlöslich. Concentrirte, farblose Salpetersäure löst es leicht unter Zersetzung, rauchende Salpetersäure oxydirt es unter Feuererscheinung. An der Luft erhitzt, verbrennt es ohne Rückstand mit fahler Arsenikflamme; der trockenen Destillation unterworfen, wird es

unter Ausgabe kakodylartig riechender Dämpfe in sich ausscheidende Kohle, arsenige Säure und Arsenik zerlegt.

Jene Verbindung wird aufserdem in etwas gröfserer Menge erhalten, wenn man die Dämpfe von Kakodyl oder Kakodyloxyd durch eine schwach erhitzte Röhre leitet, auch bei der unvollkommenen Verbrennung derselben, doch ist das Product dann immer mit metallischem Arsenik verunreinigt, von dem es sich nicht trennen lässt.

Das Erytrarsin kann als das Oxyd eines dem Kakodyl analog zusammengesetzten Radikals angesehen werden, welches auf dieselbe Menge Kohlenwasserstoff 2 Aeq. Arsenik mehr enthält, als jenes. Seine Bildung aus dem Kakodyloxyd durch Erhitzen, würde dann die Abscheidung von 4 Aeq. Methylgas voraussetzen, welches dabei wahrscheinlich eine Zersetzung in ölbildendes Gas und Grubengas erfährt, wie es beim Erhitzen des Kakodyls bis 400° geschieht. *H. K.*

Kakodylcyanür, Cyanarsin. Formel: $(C_2H_3)_2As\,Cy = Kd\,Cy$. Das Kakodylcyanür entsteht durch Destillation von Kakodyloxyd mit concentrirter Cyanwasserstoffsäure, und geht mit Oxyd gemischt als eine ölartige Flüssigkeit über, die nach dem Erkalten krystallisirt; doch ist es schwer, sie durch Krystallisation von dem anhängenden Oxyd ganz zu befreien. Vortheilhafter und weniger gefahrvoll (wegen der ungemeinen Giftigkeit des Cyanürs) ist die Darstellung desselben durch Vermischen einer concentrirten Lösung von Cyanquecksilber mit Kakodyloxyd. Unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber entsteht hierbei neben dem Kakodylcyanür noch Kakodylsäure, und vielleicht kakodylsaures Kakodyloxyd, wovon ein wenig bei nachheriger Destillation mit dem Cyanür in die Vorlage übergeht. Letzteres sammelt sich darin unter dem Wasser als eine gelbliche, ölartige Schicht an, welche nach einiger Zeit zu grofsen, schön ausgebildeten prismatischen Krystallen fast ganz erstarrt, die oft weit bis in die darüber stehende Wasserschicht hineinragen. Zur weiteren Reinigung werden die Krystalle, nachdem man die Flüssigkeit hat ablaufen lassen, zwischen Fliefspapier gepresst, darauf wieder geschmolzen und über Aetzbaryt in einem kleineren mit Kohlensäure gefüllten Destillationsapparat, Fig. 6, S. 220, bei hermetischem Verschluss rectificirt.

Um diese Substanz von den letzten Spuren fremder Beimengungen vollends zu befreien, bringt man sie, wieder geschmolzen, aus dem Recipientenschenkel in den kürzeren Schenkel eines zweiten zuvor mit Kohlensäure gefüllten ähnlichen Destillationsapparats, und lässt sie durch langsames Erkalten wieder krystallisiren. Wenn dann Zweidrittel derselben fest geworden ist, giefst man den flüssigen Theil in den längeren Schenkel, und wiederholt diese Operation mit dem jedesmaligen Rest so lange, bis die abgegossene Flüssigkeit beim Erstarren in dem längeren Schenkel keine gelbliche Farbe mehr zeigt.

Es ist wegen der Flüchtigkeit und aufserordentlichen Giftigkeit dieser Substanz nothwendig, alle jene Operationen im Freien vorzunehmen, und während dem durch ein langes Glasrohr zu respiriren, dessen Mündung den Dämpfen des Cyankakodyls unzugänglich ist.

Das auf die angegebene Weise gereinigte Kakodylcyanür ist über 33° ein ätherartiges, farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum, welches bei 32,5° zu einem Haufwerk grofser diamantglänzender Krystalle erstarrt, die sich, ähnlich den Eisblumen an den Fensterscheiben,

an das Glas anlegen und im Aeufsern sehr der Osmiumsäure gleichen. Am schönsten und gröfsten erhält man die Krystalle durch freiwillige Sublimation der Substanz bei gewöhnlicher Temperatur in einer mit Wasser benetzten Glasröhre. Sie bilden wenig geschobene, vierseitige Prismen (oft von 4 bis 5 Linien Länge) mit kleinen Abstumpfungsflächen an den kleineren Seitenkanten, die an den Enden durch gegen die kleineren Seitenkanten gerichtete Zuschärfungen geschlossen sind. —

Es ist im Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, siedet bei etwa bei 140°, lässt sich entzünden und verbrennt mit einer röthlich blauen Flamme. Seine Dampfdichte beträgt 4,63 (berechnet 4.526), wonach 1 Vol. seines Dampfes $\frac{1}{2}$ Vol. Kakodylgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Cyangas ohne Condensation verbunden enthält.

Das Kakodylcyanür bewirkt in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eine weifse Fällung von Cyansilber, in Quecksilberchlorid-Lösung einen Niederschlag von Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd. Salpetersaures Quecksilberoxyd wird nicht dadurch gefällt, das Oxydulsalz aber reducirt. Eine mit Kali versetzte Mischung von einem Eisenoxydulsalz mit einer Lösung von Cyankakodyl giebt auf Zusatz der stärkeren Säuren Berlinerblau. Essigsäure bewirkt diese Veränderung nicht.

Wie bereits erwähnt, besitzt das Cyankakodyl in weit höherem Maafse, als alle übrigen Kakodylverbindungen, giftige Eigenschaften. Einige Gran davon, in der Luft eines Zimmers verbreitet, verursachen beim Einathmen ein plötzliches Einschlafen der Hände und Füfse, Schwindel, Betäubung und Bewusstlosigkeit. *H. K.*

Kakodylfluorür: $(C_2H_3)_2\widehat{}AsF = KdF$, ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von unerträglich widrigem, stechenden Geruch, welche durch Destillation von Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd mit sehr concentrirter Fluorwasserstoffsäure erhalten wird. Sie greift die Glasgefäfse an und wird durch Wasser nach und nach zersetzt. *H. K.*

Kakodyljodür, Jodarsin. Formel: $(C_2H_3)_2\widehat{}AsI = KdI$. Diese Verbindung entsteht durch Destillation von Kakodyloxyd mit concentrirter Jodwasserstoffsäure; sie geht mit den Wasserdämpfen als gelbliches ölartiges Liquidum über, aus dem sich eine feste gelbe Substanz beim raschen Erkalten in Krusten, bei langsamer Abkühlung in durchsichtigen, rhomboïdalen Tafeln absetzt. Man umgiebt die Vorlage mit einer Kältemischung, giefst darauf das noch flüssige Jodür vor dem erstarrten krystallinischen Stoffe ab, und destillirt dasselbe noch einmal mit concentrirter Jodwasserstoffsäure. Das Destillat wird alsdann in einem mit Kohlensäure gefüllten, hermetisch verschlossenen Gefäfs durch Aetzkalk und Chlorcalcium von der beigemengten Jodwasserstoffsäure und Wasser befreit, und zuletzt in einer zweischenklichen, gleichfalls Kohlensäure enthaltenden, hermetisch verschlossenen Röhre destillirt, bis höchstens zwei Drittel übergegangen sind.

Das gereinigte Kakodyljodür ist ein dünnflüssiges gelbliches Liquidum von Ekel erregendem, durchdringenden, dem Chlorkakodyl ähnlichem Geruche, in Aether und Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich, schwerer als dieses, selbst schwerer als Chlorcalcium (geschmolzenes?); Aetzkalk sinkt darin zu Boden. Es ist bei — 10° noch flüssig, siedet weit über 100°, lässt sich aber mit Wasserdämpfen leicht über-

destilliren. Sein Dampf ist gelblich gefärbt, gleich dem der unterchlorigen Säure. An der Luft raucht es nicht, nimmt jedoch Sauerstoff daraus auf und setzt nach einiger Zeit schöne prismatische Krystalle ab, wahrscheinlich von Kakodylsäure. Es brennt mit hell leuchtender rufsender Flamme unter Ausgabe von Joddämpfen. Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es, und machen ebenfalls Jod frei. Auch Quecksilber entzieht ihm beim Erhitzen das Jod unter Bildung von Jodquecksilber. Mit einer Sublimatlösung erzeugt es gleich dem Oxyd Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd.

Basisches Kakodyljodür: KdO.3KdI, bildet sich gleichzeitig mit dem Jodür bei der Destillation von Kakodyloxyd mit Jodwasserstoffsäure und macht den in der Vorlage aus dem Jodür beim Erkalten in gelben krystallinischen Krusten sich absetzenden Stoff aus, welchen man durch Auspressen zwischen Fliefspapier unter luftfreiem Wasser und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol reinigt, aus dem es beim Erkalten in schönen Krystallen anschiefst, worauf man durch abermaliges Auspressen unter Wasser den anhängenden Alkohol entfernt. Es wird darauf durch geschmolzenes Chlorcalcium bei Abschluss der Luft getrocknet und in einer zweischenklichen mit Kohlensäure gefüllten, hermetisch verschlossenen Röhre zur Hälfte abdestillirt. Das Destillat krystallisirt in durchsichtigen rhombischen Tafeln, die weit unter 100° schmelzen, an der Luft weifse Nebel ausstofsen und mit so grofser Begierde Sauerstoff daraus aufnehmen, dass die dadurch bewirkte Wärmeentwickelung sogar eine Entzündung zur Folge haben kann. Wie schon erwähnt, ist es im Wasser unlöslich, in Alkohol, besonders in heifsem, löslich, und lässt sich sowohl mit Wasser, wie für sich unverändert destilliren. Entzündet verbrennt es mit rufsender Flamme und Entbindung von Joddämpfen.

Das basische Jodkakodyl entsteht auch durch directe Vereinigung von Jodkakodyl mit Kakodyloxyd, die sich im wasserfreien Zustande ohne sichtbare Veränderung in allen Verhältnissen mischen. Wenige Tropfen Wasser machen die Mischung zu einer Krystallmasse erstarren, welche alle Eigenschaften der basischen Verbindung besitzt. *H. K.*

Kakodyloxyd, Alkarsin, Cadet's rauchende Flüssigkeit. — Von Cadet 1760 entdeckt, von Bunsen analysirt und genauer untersucht. — Formel: $C_4H_6AsO = (C_2H_3)_2{}^\frown AsO$.

Zusammensetzung:

4 Aeq.	Kohlenstoff . . .	300,0	—	21,24
6 »	Wasserstoff . . .	75,0	—	5,31
1 »	Arsenik	937,5	—	66,37
1 »	Sauerstoff	100,0	—	7,08
1 Aeq.	Kakodyloxyd	1412,5	—	100,00.

In Gasform:

1 Vol.	Kakodylgas	7.2556
½ »	Sauerstoffgas	0,5546
1 Vol.	Kakodyloxydgas . . .	7,8102.

Das Kakodyloxyd ist der Hauptbestandtheil der bekannten rauchenden, stinkenden Flüssigkeit, welche durch Destillation von arseniger Säure mit essigsaurem Kali erhalten wird. Die Selbstentzündlichkeit

dieser Substanz und die Giftigkeit der mit ihr übergehenden gasförmigen Producte erfordert bei ihrer Darstellung einige Vorsicht, weshalb das dabei zu beobachtende Verfahren hier etwas genauer beschrieben werden soll.

Eine geräumige Retorte von Glas wird mit einer innigen Mischung von gleichen Theilen (je ein Kilogramm) arseniger Säure und trockenem essigsauren Kali gefüllt, und in einem Sandbade über allmälig verstärktem Feuer erhitzt. Der Hals der Retorte ist durch eine möglichst weite kurze Glasröhre vermittelst luftdicht schliefsender Körke mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden, dessen unteres abwärts gebogenes Ende in den Hals einer doppelt tubulirten Woulf'schen Flasche ebenfalls luftdicht einmündet, auf deren Boden sich eine Schicht Wasser befindet. In den anderen Tubulus ist mit einem Korke eine weite lange Röhre eingesetzt, welche dazu bestimmt ist, die bei der Destillation sich entwickelnden, stinkenden, gasförmigen Producte fortzuleiten. Um sich derselben zu entledigen, und sich vor ihren giftigen Wirkungen möglichst zu bewahren, führt man das äufserste Ende dieser Gasleitungsröhre am zweckmäfsigsten unter den Rost eines gutziehenden, mit glühenden Kohlen gefüllten Ofens. Die ganze Operation muss nothwendig im Freien vorgenommen und die Vorlage nebst Kühlapparat durch oft erneutes, kaltes Wasser beständig möglichst kalt erhalten werden. Die vom Beginn der Destillation bis zu Ende sich entwickelnden Gase, ein Gemenge von Kohlensäure, Grubengas und ölbildendem Gas — sie enthalten kein Arsenikwasserssoffgas —, womit sich sogleich der ganze Apparat füllt, verhindern die Entzündung des übergehenden Kakodyloxyds durch die in der Retorte und dem Kühlapparate anfangs eingeschlossene Luft. Mit dem Kakodyloxyd verflüchtigt sich namentlich gegen das Ende der Destillation eine nicht unbeträchtliche Menge schwarzes metallisches Arsenik, welches zum gröfsten Theile schon in dem Halse der Retorte und dem Kühlrohr sich absetzt, zum Theil aber mit in die Vorlage fortgerissen wird und den Boden derselben als eine schwarze Schicht bedeckt. Ueber dieser sammelt sich darin unreines Kakodyloxyd als ein braunes ölartiges Liquidum an, welches von einer sauren wässerigen Flüssigkeit bedeckt ist, eine Auflösung von Essigsäure, Aceton und in Essigsäure gelöstem Kakodyloxyd. Gegen Ende der Operation fängt die Retorte in Folge der Einwirkung des darin zurückbleibenden kohlensauren Kalis an zu schmelzen. Erst nachdem der ganze Apparat erkaltet ist, wird die Vorlage entfernt. Man befreit die untere Kakodylschicht von der darüber stehenden sauren Flüssigkeit, indem man letztere behutsam abgiefst — dieselbe eignet sich durch ihren nicht unbeträchtlichen Gehalt an aufgelöstem essigsauren Kakodyloxyd noch sehr gut zur Darstellung des Kakodylsulfurets (s. d.) —, und bringt sie darauf, möglichst frei von Arsenik, in ein zweites geräumiges, luftfreies Wasser enthaltendes, ähnliches Gefäfs. Dies kann wegen ihrer grofsen Selbstentzündlichkeit nicht gut durch unmittelbares Uebergiefsen wie gewöhnlich geschehen, lässt sich aber leicht dadurch bewerkstelligen, dass man auf den einen Tubulus der Woulf'schen Flasche eine am Ende zu einer Spitze ausgezogene, daselbst zugeschmolzene Glasröhre setzt, deren Oeffnung nicht weiter hineinreicht, als der sie umschliefsende Kork, durch den anderen Tubulus eine zweite, an beiden Enden offene Glasröhre mit einem Korke luftdicht einsetzt, welche so tief in die Flasche hinabgeht, dass sie beim Umkehren der-

selben über der Flüssigkeit mündet, wobei man nur Sorge zu tragen hat, dass nichts von dem Kakodyloxyd in dieser Röhre hinabfliefst. Um nun letzteres auszugiefsen, ohne dass es mit der Luft in Berührung kommt, braucht man nur die Flasche behutsam umzukehren und die verschlossene Spitze der ersteren Röhre dicht über dem Gefäfs, in welches man einfüllen will, zu öffnen und sogleich unter die darin befindliche Flüssigkeitsschicht zu bringen, worauf es in dem Maafse langsam ausfliefst, als Luft durch die zweite Röhre in die Flasche nachdringt. Das auf diese Weise in eine andere, mit gleicher Vorrichtung versehenen Woulf'schen Flasche eingebrachte, unreine Oel wird darin wiederholt mit erneuten Antheilen frischen Wassers, und zuletzt zur völligen Entfernung der noch beigemengten Essigsäure und arsenigen Säure mit einer Lösung von kohlensaurem Kali geschüttelt, mit der man es schliefslich auf gleiche Weise, wie zuvor, in eine tubulirte Retorte bringt. Diese ist mit dem Rohr eines guten Kühlapparates luftdicht verbunden, dessen anderes Ende in eine ein wenig luftfreies Wasser enthaltende Vorlage mündet. Nachdem darauf der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, wird das Kakodyloxyd überdestillirt, wobei man den abwärts gebogenen Schenkel der Kühlröhre am besten bis unter die Oberfläche des in der Vorlage befindlichen Wassers bringt.

Man erhält auf diese Weise ein klares farbloses Destillat, welches gewöhnlich in Folge einer langsamen Oxydation durch Zutritt der Luft, die auch bei dem beschriebenen Verfahren nie ganz abzuhalten ist, noch mit ein wenig Kakodylsäure verunreinigt ist. Um es von dieser und dem Wasser zu befreien, bedient man sich am zweckmäfsigsten des S. 218, Fig. 4, abgebildeten, zuvor mit Kohlensäure gefüllten Destillationsapparates, in dessen eine, Stücke von Aetzbaryt enthaltende Kugel man das Kakodyloxyd auf die am obigen Orte beschriebene Weise aufsaugt, worauf man ihn an beiden Enden hermetisch verschliefst. Wenn es von dem Baryt vollständig entwässert ist, wird es in die gut abgekühlte andere Kugel überdestillirt.

Die Bildung des Kakodyloxyds aus arseniger Säure und essigsaurem Kali wird aus folgender Gleichung deutlich:

$$\underbrace{2(KO.(C_2H_3)^{\frown}C_2O_3)}_{\text{esssigsaures Kali}} + AsO_3 = \underbrace{(C_2H_3)_2^{\frown}AsO}_{\text{Kakodyloxyd.}} + 2(KO.CO_2) + 2CO_2.$$

Das so gereinigte Kakodyloxyd besitzt folgende Eigenschaften: Es ist bei gewöhnlicher Temperatur eine in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche, daraus durch Wasser wieder fällbare wasserhelle Flüssigkeit von stark lichtbrechender Kraft, ausgezeichnet durch ihren eigenthümlichen furchtbaren, lange haftenden Geruch, der heftig zu Thränen reizt, und durch ihre grofse Selbstentzündlichkeit an der Luft. Jeder Tropfen desselben verbrennt beim Ausgiefsen, noch ehe er den Rand des Glases verlässt, mit leuchtender weifser Flamme, woraus sich an kältere Gegenstände ein starker schwarzer Metallspiegel von Arsenik absetzt Eingeathmet bewirkt sein Dampf schon in geringer Menge Uebelkeit und Beklemmung der Brust, bei Manchen sogar Erbrechen, ohne indess auf die Gesundheit anhaltend nachtheilig zu wirken. Auf die Haut gebracht, ohne dass es sich entzündet, z. B. unter einer Wasserschicht, verursacht es heftiges Jucken; darauf entflammt, erzeugt es gefährliche Brandwunden. — Es erstarrt bei — 25° und bildet dann seideglänzende Krystallschuppen, siedet ungefähr

bei 150°. Das specif. Gewicht der Flüssigkeit beträgt 1,462 bei 15°, seine Dampfdichte 7,810 (gef. 7,555). Bei zur Selbstentzündung unzureichendem Luftzutritt raucht es stark. Eine Flasche, auf deren Boden sich unter Wasser eine Kakodylschicht befindet, füllt sich beim Oeffnen augenblicklich mit dichten weifsen Nebeln. Eine längere Zeit unter einer Wasserschicht der Luft ausgesetzt, verschwindet es nach und nach und verwandelt sich durch Aufnahme des Sauerstoffs aus der Luft in Kakodylsäure und kakodylsaures Kakodyloxyd, die sich nachher in Wasser aufgelöst befinden. — Das Kakodyloxyd entzündet sich ebenfalls im Chlorgas und verbrennt mit gelber rufsender Flamme unter Bildung von Arsenchlorid und Salzsäure. Auch mit Brom erhitzt es sich leicht bis zur Entzündung unter Fällung brauner Flocken. Jod löst sich darin zu einer farblosen Flüssigkeit, woraus sich ein weifser krystallinischer Körper absetzt, eben so Phosphor zu einem opalisirenden Liquidum, Schwefel in fast allen Verhältnissen zu einer rothen Flüssigkeit, und krystallisirt beim Erkalten wieder unverändert aus. — Wasserstoffsäuren veranlassen die Bildung von Kakodylhaloiden; mit Salpetersäure Schwefelsäure und Phosphorsäure verbindet es sich direct zu eigenthümlichen, weiter unten beschriebenen salzartigen Verbindungen. Rauchende Salpetersäure bewirkt momentan eine Entzündung und heftige Explosion. — Es reducirt leicht das Quecksilberoxyd unter Bildung von Kakodylsäure, gleichfalls Quecksilbercyanid, wobei sich neben Kakodylsäure noch Cyankakodyl erzeugt. — Kalium wirkt in der Kälte wenig darauf ein, und verwandelt sich damit nur langsam in ein weifses Magma. Damit erhitzt verursacht es eine Entzündung desselben und Explosion, wobei Kohle ausgeschieden wird. — Wässerige Kalilauge löst es zu einer braunen Flüssigkeit auf.

Das Kakodyloxyd vereinigt sich mit dem Kakodylchlorür, -bromür und -jodür zu den bei diesen beschriebenen basischen Salzen. Es verbindet sich ferner mit verschiedenen Sauerstoffsäuren zu den nachfolgenden Verbindungen.

Phosphorsaures Kakodyloxyd. Phosphorsäure löst das Kakodyloxyd in reichlicher Menge auf und bildet damit eine stinkende, zähe, saure Flüssigkeit, welche indess nicht krystallisirt. Beim Erhitzen derselben entweicht Wasser und nachher Kakodyloxyd. Zuletzt bleibt reine Phosphorsäure zurück.

Schwefelsaures Kakodyloxyd entsteht durch Digestion von Kakodyloxyd mit concentrirter, wasserhaltiger Schwefelsäure; es bildet beim Erkalten der Flüssigkeit eine feste weifse krystallinische Masse, welche aus einem Haufwerk kleiner, concentrisch strahlig gruppirter Krystallnadeln besteht. Sie besitzen einen ausnehmend widrigen Geruch, reagiren auch nach dem Auspressen zwischen Fliefspapier sauer und sind an der Luft zerfliefslich.

Salpetersaures Kakodyloxyd. Diese Verbindung wird ebenfalls nur als ein dickflüssiges, schwach gelblich gefärbtes, saures Liquidum durch Auflösung von Kakodyloxyd in kalter, ein wenig verdünnter Salpetersäure unter sorgfältiger Vermeidung einer Erhitzung erhalten. Beim Erwärmen geht dieselbe unter lebhafter Gasentwickelung in Kakodylsäure über. Sie erzeugt mit salpetersaurem Silberoxyd eine feste krystallinische Verbindung:

Salpetersaures Silberoxyd-Kakodyloxyd: $3KdO, AgO . NO_5$, welche beim Vermischen jener, zuvor mit Wasser verdünnten

Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd als ein weifser, schwerer, körniger Niederschlag zu Boden fällt. Mit kaltem luftfreien Wasser, bei möglichst abgehaltenem Zutritt des Lichtes ausgewaschen und getrocknet, bildet er ein dem *cremor tartari* ähnliches, zwiebelartig riechendes, in Berührung mit organischen Körpern, so wie auch durch Licht leicht zersetzbares und sich bräunendes Pulver, welches aus mikroskopischen diamantglänzenden, regulären Octaëdern mit den Flächen des Würfels und Rhombendodekaëders besteht. Nachdem man es über Schwefelsäure getrocknet hat, lässt es sich bis 90° unverändert und ohne Wasser auszugeben erhitzen. Bei einer wenige Grade höheren Temperatur bräunt es sich und explodirt bei 100° mit Entzündung der sich bildenden stinkenden Zersetzungsproducte. — In kalter Salpetersäure ist die Verbindung unlöslich, von erwärmter wird sie rasch oxydirt. Beim Kochen mit salpetersaurem Silberoxyd wird Silber reducirt und scheidet sich als Metallspiegel ab.

Das Kakodyloxyd besitzt eine ausgezeichnete Verwandtschaft zu dem Quecksilberbromid und -chlorid, es vereinigt sich damit beim Vermischen der alkoholischen Lösungen direct zu schwer löslichen krystallinischen Verbindungen.

Kakodyloxyd-Quecksilberchlorid: $KdO . 2Hg\text{Cl}$ (auch als Kakodylchlorid-Quecksilberoxydul: $Hg_2O . Kd\text{Cl}_2$, zu betrachten). Beim Vermischen einer verdünnten alkoholischen Lösung von Kakodyloxyd (wozu mit Vortheil auch das der Luft ausgesetzt gewesene, kakodylsaures Kakodyloxyd enthaltende benutzt werden kann) mit so viel ebenfalls verdünnter weingeistiger Lösung von Quecksilberchlorid, dass ersteres im Ueberschuss bleibt (sein Geruch nicht ganz verschwindet), entsteht ein weifser voluminöser Niederschlag, ein Gemenge von Kakodyloxyd-Quecksilberchlorid und Quecksilberchlorür. Wendet man einen Ueberschuss von Sublimatlösung an, so wirkt derselbe auf erstere Verbindung reducirend und man erhält dann fast immer nur Quecksilberchlorür. Der Niederschlag wird zwischen Fliefspapier ausgepresst, darauf mit Wasser ausgekocht und die aus der kochend heifs filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt. — Zur Darstellung dieser Verbindung können mit gleichem Erfolge auch die dem Oxyde correspondirenden Haloidverbindungen des Kakodyls benutzt werden.

Das Kakodyloxyd-Quecksilberchlorid setzt sich aus der heifsen wässerigen Lösung beim schnellen Erkalten in grofsen zarten, atlasglänzenden Krystallschuppen ab, bei langsamer Abkühlung bildet es kleine rhombische Tafeln mit Winkeln von ohngefähr 60° und 120°. Es ist geruchlos, doch bringt ein Stäubchen davon, in die Nase gelangt, die Empfindung eines lange anhaltenden unerträglichen Geruches hervor; es besitzt einen ekelhaft metallischen Geschmack und erregt in kleinerer Menge Uebelkeit, in gröfserer Menge wirkt es aufserordentlich giftig. Es ist in kaltem, leichter noch in heifsem Alkohol löslich, von kaltem Wasser bedarf es 477 Thl., von heifsem nur 29 Thl. zur Auflösung. — Beim Erhitzen an der Luft verflüchtigt es sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; in verschlossenen Gefäfsen geglüht, sublimirt ein Gemenge von Sublimat, Calomel und Erytrarsin, während stinkende Dämpfe entweichen und eine lockere poröse Kohle zurückbleibt, die an der Luft unter Verbreitung eines Arsenikgeruchs leicht vollkommen verbrennt. — Die wässerige Lösung erleidet beim Kochen (besonders bei Gegenwart

von freiem Quecksilberchlorid) eine Zersetzung, wobei Quecksilberchlorür, welches sich ausscheidet, ferner mit den Wasserdämpfen entweichendes Kakodylchlorür, und Kakodylsäure, wahrscheinlich auch freies, nebst dieser in der Flüssigkeit gelöst bleibendes Quecksilberchlorid entstehen, etwa nach folgender Gleichung:

$$3(KdO \,.\, 2Hg\,Cl) + HO = 2KdCl + 2Hg_2Cl + HO \,.\, KdO_3 + 2Hg\,Cl.$$

Wird eine verdünnte Lösung dieser Verbindung mit wenig Kalilauge versetzt, so scheidet sich anfangs gelbes Quecksilberoxydhydrat ab, welches sich nach wenigen Augenblicken, dadurch dass es auf das gleichzeitig frei gewordene Kakodyloxyd oxydirend wirkt, mit dem unzersetzt gebliebenen Quecksilberchlorid in Chlorür verwandelt. Nach Zusatz von mehr Kalilauge scheidet sich dann Quecksilberoxydul ab, welches von dem abermals frei gewordenen Kakodyloxyd theilweise zu Metall reducirt wird. Hieraus geht hervor, dass die Verbindung nicht, wie die Formel $Hg_2O \,.\, KdCl_2$ voraussetzt, Quecksilberoxydul enthält, sondern aus $KdO \,.\, 2Hg\,Cl$ besteht. — Salzsäure verwandelt die Substanz in Quecksilberchlorid und Kakodylchlorür, welches auf diesem Wege am reinsten erhalten wird. — Concentrirte Jodwasserstoffsäure scheidet augenblicklich rothes Quecksilberjodid und Kakodyljodür ab, welches sich in überschüssiger Jodwasserstoffsäure auflöst und bei der Destillation in ölartigen Tropfen übergeht, während jodwasserstoffsaures Quecksilberchlorid in der Retorte zurückbleibt. Ein ähnliches Verhalten zeigen die übrigen Wasserstoffsäuren. — Goldchlorid und leicht reducirbare Metalloxyde wirken auf die Verbindung eben so, wie auf freies Kakodyloxyd, sie erzeugen damit freies Quecksilberchlorid und Kakodylsäure. — Durch Kochen mit phosphoriger Säure, Zinn, Quecksilber oder anderen das Sublimat reducirenden Substanzen wird sie in Quecksilberchlorür und Kakodylchlorür verwandelt.

K a k o d y l o x y d - Q u e c k s i l b e r b r o m i d: $KdO \,.\, 2Hg\,Br$, wird auf gleiche Weise wie die vorige Verbindung erhalten und stimmt in seinen Eigenschaften fast ganz mit derselben überein. Durch Umkrystallisiren gereinigt, bildet es ein weifses, krystallinisches Pulver, mit einem kaum bemerkbaren Stich ins Gelbliche. Es besitzt dieselbe Auflöslichkeit wie jenes, wird beim Kochen der wässerigen Lösung leicht zersetzt, scheidet sich aber daraus weniger leicht, als jenes, in Krystallblättchen ab.

Parakakodyloxyd: C_4H_6AsO.

Mit diesem Namen belegt B u n s e n eine Substanz, welche dieselbe Zusammensetzung, wie das Kakodyloxyd besitzt, und sich in ihren Eigenschaften nur darin von jenem unterscheidet, dass es an der Luft nicht raucht, noch selbst entzündlich ist, und dass es, mit Cyanquecksilber vermischt, nicht, wie jenes, Cyankakodyl giebt, sondern einen braunen, pulverigen, dem Paracyan ähnlichen, nach getrockneten Morcheln riechenden Niederschlag erzeugt. Im Uebrigen stimmen ihre Eigenschaften ganz mit denen des Kakodyloxyds überein.

Diese Substanz entsteht durch Destillation einer Auflösung von kakodylsaurem Kakodyloxyd (s. d.) im Wasser, und geht, sobald die Temperatur der Flüssigkeit auf 120° gestiegen ist, als ölartiges, in Wasser schwer lösliches Liquidum in die Vorlage über, welches ganz den Geruch des Kakodyloxyds besitzt, aber an der Luft nicht raucht, und

sich mit dem Sauerstoff derselben viel schwieriger, ohne merkliche Wärmeentwickelung, zu Kakodylsäure verbindet.

Eine so grofse Wahrscheinlichkeit die Ansicht für sich hat, dass das Parakakodyloxyd das wirkliche Oxyd sey, und das Kakodyloxyd seine Eigenschaft, an der Luft zu rauchen und sich zu entzünden, einer geringen Beimengung von Kakodyl verdanke, so widerstreitet dieser Annahme doch das abweichende Verhalten gegen Cyanquecksilber. Künftige Versuche werden vielleicht diesen Wiederspruch noch zu Gunsten jener Ansicht lösen. *H. K.*

Kakodylsäure, Alkargen. Höchste Oxydationsstufe des Kakodyls. Formel: $HO . (C_2H_3)_2 As O_3 = HO . Kd O_3$.

Diese Säure wird am leichtesten durch Oxydation des Kakodyloxyds vermittelst Quecksilberoxyd erhalten. Man trägt in rohes, unter Wasser befindliches Kakokyloxyd rothes Quecksilberoxyd in kleinen Portionen mit der Vorsicht ein, dass die sich dabei stark erhitzende, von Aufsen gut abgekühlte Flüssigkeit nicht ins Sieden geräth. Während sich metallisches Quecksilber auf dem Boden des Gefäfses ansammelt, nimmt die sich oxydirende Kakodylschicht immer mehr ab, bis zuletzt auch der Geruch desselben verschwindet. Die Flüssigkeit reagirt nun sauer und enthält freie Kakodylsäure mit kakodylsaurem Quecksilberoxyd. Um letzteres Salz zu zersetzen, trägt man in die vom Quecksilber abgegossene Lösung so lange neue Portionen Kakodyloxyd, bis sie beim Erhitzen kein Quecksilber mehr ausscheidet und schwach kakodylartig riecht. Sie wird alsdann filtrirt, abgedampft und der Rückstand aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Schon die erste Krystallisation liefert gewöhnlich ein ganz reines Product. Jener Oxydationsprocess wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$\underbrace{(C_2H_3)_2 As O}_{\text{Kakodyloxyd}} + HO + 2 HgO = \underbrace{HO . (C_2H_3)_2 As O_3}_{\text{Kakodylsäure.}} + 2 Hg.$$

Die Kakodylsäure bildet sich gleichfalls durch langsame Oxydation des Kakodyls und Kakodyloxyds auf Kosten der atmosphärischen Luft, und findet sich daher in nicht unbeträchtlicher Menge in der Wasserschicht, welche das rohe Kakodyloxyd bedeckt, wenn dieselbe der Luft ausgesetzt gewesen ist. Indessen eignet sich dieser Oxydationsprocess nicht zur Darstellung der Säure, weil sich nicht gleich die freie Säure, sondern eine chemische Verbindung derselben mit Kakodyloxyd bildet, welche sich nur schwierig und nie ganz vollständig weiter oxydiren lässt (s. kakodylsaures Kakodyloxyd). Auch einfach Schwefelkakodyl verwandelt sich an der Luft in eine weifse, Kakodylsäure und Kakodylsulfid enthaltende Salzmasse, woraus Aether letzteres unter Zurücklassung der reinen Säure auszieht.

Die Kakodylsäure schiefst aus der alkoholischen Auflösung in grofsen wasserhellen, wohl ausgebildeten Krystallen (geschobene vierseitige Säulen mit ungleicher, gegen die Seitenflächen schräg eingesetzter Zuschärfung) an, die sich an trockener Luft unverändert erhalten, in feuchter Luft schnell zerfliefsen. Sie ist geruchlos, reagirt und schmeckt schwach sauer, und wird von Wasser und wasserhaltigem Alkohol leicht gelöst. In wasserfreiem Alkohol ist sie nur in sehr geringer Menge, in Aether gar nicht löslich. Sie lässt sich ohne Zersetzung und ohne Wasser auszugeben bis 200° erhitzen, und schmilzt bei dieser Temperatur

zu einer ölartigen Flüssigkeit, die erst bei 90° wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. In noch höherer Temperatur wird sie unter Entbindung stinkender, flüchtiger arsenikhaltiger Producte und Bildung von arseniger Säure zerlegt.

Ohngeachtet ihres grofsen Arsengehalts, welcher gegen 54 Procent beträgt, ist sie durchaus ohne giftige Wirkungen auf den thierischen Organismus, was um so auffallender ist, da sie Arsenik und Sauerstoff gerade in dem Verhältniss enthält, wie die arsenige Säure und noch dazu eine viel gröfsere Löslichkeit im Wasser, als diese, besitzt.

Die Kakodylsäure zeichnet sich ferner durch ihre grofse Beständigkeit aus, welche sie namentlich den stärksten oxydirenden Mitteln gegenüber behauptet. Rauchende Salpetersäure, Salpetersalzsäure, selbst ein Gemenge von Schwefelsäure und chromsaures Kali verändern sie nicht. Chromsäure bewirkt erst dann, wenn man sie im trockenen Zustande mit der Kakodylsäure erhitzt, eine mit Feuererscheinung und heftiger Explosion begleitete vollständige Zersetzung. — Schweflige Säure, Oxalsäure, schwefelsaures Eisenoxyd, wie überhaupt die schwächeren Oxydationsmittel sind ohne Einwirkung auf dieselbe. Phosphorige Säure, mit einer Lösung von Kakodylsäure erhitzt, bewirkt sogleich eine Reduction unter Entbindung der Dämpfe von Kakodyloxyd. Eine gleiche Desoxydation bringt metallisches Zink hervor, wenn es mit wässeriger Kakodylsäure gekocht wird, wobei kakodylsaures Zinkoxyd und Kakodyloxyd entstehen. Eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür bewirkt momentan eine Reduction der Kakodylsäure zu Kakodylchlorür. — Die trockene Säure zersetzt sich ferner mit wasserfreiem Jodwasserstoffgas unter starker Erhitzung in Wasser, Kakodyljodür und freies Jod, welches sich im letzteren auflöst und dann eine weitere Zersetzung desselben bewirkt. Auf ähnliche Weise verhält sich Bromwasserstoffsäure. Schwefelwasserstoffgas verwandelt sie durch Austausch des Sauerstoffs gegen Schwefel in Kakodylsulfid-Kakodyl, $Kd\,S \,.\, Kd\,S_3$ (= $Kd\,O_2$ Kakodylsulfid, Bunsen) unter Bildung von Wasser und gleichzeitiger Fällung von Schwefel. Mit Chlorwasserstoffsäuregas verbindet sie sich ebenfalls unter Wärmeentwickelung zu einer in grofsen strahligen Krystallen anschiefsenden Verbindung von kakodylsaurem Kakodylsuperchlorid. Ueber das Verhalten der Kakodylsäure gegen concentrirte Lösungen von Chlor-, Brom- und Fluorwasserstoffsäuren s. Kakodylsuperchlorid, -bromid, -fluorid.

Aufser dem unter Kakodylchlorid beschriebenen kakodylsauren Kakodylchlorid existirt noch eine Verbindung der Säure mit Quecksilberchlorid, das

kakodylsaure Quecksilberchlorid: $2\,Hg\,Cl \,.\, Kd\,O_3$, welche beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylsäure und Quecksilberchlorid in perlmutterglänzenden Schüppchen niederfällt, die sich unter der Flüssigkeit nach einiger Zeit oder beim Umkrystallisiren aus Alkohol in feine weifse Nadeln verwandeln. Es ist geruchlos, in Wasser in fast allen Verhältnissen löslich, in Alkohol schwer löslich. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche in höherer Temperatur in stinkende arsenikhaltige Producte, Chlorwasserstoffsäure und Quecksilberchlorür zerfällt. Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd sammelt sich alles Quecksilber als Metall in dem aus dem Verbrennungsofen etwas weiter wie gewöhnlich hervorragenden vorderen Theil der Verbrennungsröhre an, und kann auf diese Weise zugleich

mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff leicht bestimmt werden. Der von Bunsen gefundenen procentischen Zusammensetzung (C = 5,9 Proc., H = 1,8 Proc., Hg = 48,0 Proc., Gl = 20,5 Proc.) kommt die obige Formel, welche 6,0 Proc. C, 1,5 H, 50,0 Hg und 17,7 Gl verlangt, am nächsten. Die von Bunsen aus der gefundenen Zusammensetzung abgeleitete Formel: $2 HgO . Kd Gl_3 + HO$ (Quecksilberoxyd-Kakodylsuperchlorid), ist aus einem Rechnungsfehler hervorgegangen.

H. K.

Kakodylsaure Salze. Die Kakodylsäure verbindet sich mit den Basen, unter Verlust ihres basischen Wasseratoms, zu eigenthümlichen Salzen, welche sämmtlich in Wasser leicht löslich sind, und die zum Theil aus Alkohol krystallisirt erhalten werden können. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff werden die meisten kakodylsauren Salze in die entsprechenden Kakodylsulfid-Metalle verwandelt (s. d.). In höherer Temperatur erleiden sie eine ähnliche Zersetzung wie die freie Säure, die Metallsalze mit Hinterlassung von kohlensauren und arsenigsauren Salzen.

Kakodylsaures Kakodyloxyd (Hydrarsin): $KdO . KdO_3$. Das Kakodyloxyd verwandelt sich durch langsame Oxydation an der Luft in eine zähe syrupartige Flüssigkeit, welche sich leicht in Wasser löst und, nach Bunsen, eine salzartige Verbindung von Kakodylsäure mit Kakodyloxyd ist. Diese sind darin nur lose gebunden, denn schon durch bloſse Verdünnung mit viel Wasser zerfällt die Verbindung in Parakakodyloxyd (s. Kakodyloxyd), welches sich als ölartige Flüssigkeit aussondert und in aufgelöste Kakodylsäure, die jedoch noch eine nicht unbeträchtliche Menge Oxyd enthält. Eine gleiche Zersetzung erleidet die concentrirte wässrige Lösung des kakodylsauren Kakodyloxyds durch Destillation. Wenn der Siedepunkt 120° erreicht hat, so geht Parakakodyloxyd über, und noch ehe derselbe bis auf 135° gestiegen ist, hat man fast reine Kakodylsäure, in der Regel mit etwas arseniger Säure gemengt, im Rückstande. Es ist schwer, jene zähe Flüssigkeit höher zu oxydiren; selbst wenn man bei einer Temperatur von 60—70° Tage lang reines Sauerstoffgas hindurchleitet, enthält die gebildete Kakodylsäure immer noch von dem Oxyd beigemengt. — Die obige Verbindung lässt sich auch als eine besondere, zwischen dem Kakodyloxyd und der Kakodylsäure liegende Oxydationsstufe als Kakodylbioxyd ($KdO_2 = KdO . KdO_3$) betrachten, dem Kakodylchlorid, $Kd Gl_2$, entsprechend. Es ist unentschieden, welche von beiden Ansichten die richtige sey.

Kakodylsaures Kali ist ein an der Luft zerflieſsliches, beim Abdampfen der wässerigen Lösungen in concentrisch strahligen, dem Wawellit ähnlichen Krystallgruppen anschieſsendes Salz. — Das Natronsalz ist demselben sehr ähnlich, jedoch weniger zerflieſslich.

Kakodylsaures Kupferoxyd ist nicht für sich dargestellt. Ein saures kakodylsaures Kupferoxyd, in Verbindung mit Kupferchlorid: $2(CuO . 2 KdO_3) + 7 Cu Gl$, fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylsäure und Kupferchlorid als ein schleimiger grüner Niederschlag zu Boden; beim Kochen mit der darüber stehenden Flüssigkeit wird er körnig und nimmt eine grünlich gelbe Farbe an. Er lässt sich leicht und vollständig mit Alkohol auswaschen, ist im Wasser leicht löslich, kann aber nicht daraus krystallisirt erhalten werden. Beim Er-

hitzen der trockenen Verbindungen entweichen kakodylartig riechende Dämpfe, die sich an der Luft entzünden; Chlorkupfer, mit arsenigsaurem Kupferoxyd, metallischem Arsenik und Kohle gemengt, bleibt zurück.

Kakodylsaures Quecksilberoxyd entsteht durch Auflösen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in concentrirter Kakodylsäurelösung. Beim freiwilligen Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure scheiden sich weifse zarte, wollig gruppirte Nadeln aus, welche mit Wasser oder Alkohol übergossen, unter Abscheidung von Quecksilberoxyd, gelb werden. Die leichte Veränderlichkeit dieses Salzes in verschiedene basische und saure Verbindungen machen die Reindarstellung einer bestimmten Verbindung unmöglich, selbst jene nadelförmigen Krystalle sind keine einfache Substanz. Beim Erhitzen derselben verflüchtigt sich metallisches Quecksilber mit einem Gemenge stinkender arsenikalischer Producte. — Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylsäure und Quecksilberchlorid entsteht eine andere beständigere Verbindung, das S. 235 beschriebene kakodylsaure Quecksilberchlorid.

Kakodylsaures Silberoxyd, neutrales: $AgO . KdO_3$. Wird eine wässerige Lösung des Kakodyloxyds mit einem Ueberschuss von reinem Silberoxyd zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heifsem Alkohol behandelt, so schiefst das Salz beim Erkalten der heifs filtrirten Lösung in langen, äufserst zarten, gewöhnlich concentrisch gruppirten, geruchlosen Nadeln an, welche am Lichte geschwärzt werden und sich im Wasser in allen Verhältnissen lösen. Das trockene Salz verträgt eine Temperatur von 100°, ohne sich zu zersetzen; bei einer wenige Grade höheren Temperatur zerlegt es sich unter Entwickelung flüchtiger stinkender Producte und Hinterlassung von reinem arsenfreiem Silber. — Ein Doppelsalz von kakodylsaurem Silberoxyd mit salpetersaurem Silberoxyd: $AgO . KdO_3 + Ag . NO_5$, scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylsäure und salpetersauren Silberoxyd in grofsen nadelförmigen Krystallen ab, die sich nach wenigen Augenblicken unter der Flüssigkeit in perlmutterglänzende Schüppchen von obiger Zusammensetzung verwandeln. Diese Verbindung besitzt eine geringe Beständigkeit und muss daher durch Decantation möglichst rasch ausgewaschen und bei Auschluss des Lichtes über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie ist im Wasser leicht, im absoluten Alkohol dagegen schwer löslich. Am Lichte färbt sie sich schnell dunkelbraun, dieselbe Veränderung erleidet sie beim Kochen mit Wasser, oder durch Erhitzen im trockenen Zustande bis 100°. Bei 210° verpufft sie gleich dem oxalsauren Silberoxyd.

Saures kakodylsaures Silberoxyd: $AgO . KdO_3 + 2(HO . KdO_3)$, wird erhalten, wenn man kohlensaures Silberoxyd im Uebermaafs mehrere Tage lang mit einer wässerigen Lösung von Kakodylsäure in der Wärme digerirt, die Lösung zur Trockne verdampft und die zurückbleibende Salzmasse mit Wasser auszieht. Es gleicht im Aeufseren dem neutralen Salze, doch ist es schwieriger, in undeutlichen Nadeln, krystallisirbar. Das bei 100° getrocknete Salz besitzt die obige Zusammensetzung. *H. K.*

Kakodylseleniet, Kakodylselenür (Bunsen). Formel. $(C_2H_3)_2 As Se = Kd S$.

Es entsteht wie die Schwefelverbindung, durch wiederholte Destillation von reinem Kakodylchlorür mit einer wässerigen Lösung von Selennatrium, und wird auf dieselbe Weise, wie jenes gereinigt. Es bildet alsdann eine durchsichtige, gelbliche Flüssigkeit, von höchst widrigem, penetrantem Geruch, der an den der Schwefelverbindung erinnert; ist wie diese unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es gehört zu den schwerflüchtigsten Kakodylverbindungen, lässt sich aber sowohl für sich, wie mit Wasserdämpfen ohne Zersetzung destilliren. Der Luft ausgesetzt, absorbirt es Sauerstoff und sondert nach einiger Zeit farblose Krystalle aus. Entzündet, verbrennt es mit schöner blauer Flamme und verbreitet dabei den bekannten, starken Selengeruch. — Von Salpetersäure und von heifser Schwefelsäure wird es leicht oxydirt, von letzterer unter Bildung von schwefliger Säure und Abscheidung von rothem pulverförmigen Selen. — Metallsalze werden dadurch als Selenmetalle gefällt, während andererseits ein auflösliches Kakodyloxydsalz entsteht. Sublimatlösung erzeugt anfangs eine schwarze Fällung von Selenquecksilber, später bei einem Ueberschuss des Fällungsmittels einen weifsen Niederschlag von Kakodyloxyd-Quecksilberchlorid, welches durch kochendes Wasser ausgezogen werden kann. *H. K.*

Kakodylsulfuret, Kakodylsulfür (Bunsen). Formel: $(C_2H_3)_2^\frown AsS = KdS$.

Diese dem Oxyd entsprechende Schwefelverbindung des Kakodyls wird am besten durch Destillation von Kakodylchlorür mit einer Auflösung von Baryumsulfhydrat erhalten (nicht Schwefelbaryum, weil das Chlorkakodyl gewöhnlich noch Oxyd beigemengt enthält, welches nicht durch Schwefelbaryum, aber durch die schwefelwasserstoffsaure Verbindung in Kakodylsulfuret umgewandelt wird. Beim Erwärmen entweicht Schwefelwasserstoff unter Aufschäumen, und zuletzt geht das Kakodylsulfuret mit den Wasserdämpfen über. In der Retorte bleibt Chlorbaryum, gewöhnlich mit einer geringen Menge einer stinkenden, zähen Masse zurück, welche aus Schwefel und Kakodylsulfid-Kakodyl besteht und von einem Gehalt des Baryumsulfhydrats an zweifach Schwefelbaryum und unterschwefligsaurem Baryt herrührt. Schwefeleisen, welches im Baryumsulfhydrat enthalten ist, ertheilt dem Kakodylsulfuret eine blaue Farbe, die jedoch das Destillat nicht mehr besitzt. Um die Schwefelverbindung vom Chlorkakodyl völlig frei zu erhalten, ist eine zweite Destillation mit neuem Baryumsulfhydrat erforderlich. Die leichte Oxydirbarkeit des Products erfordert besondere Vorsichtsmaafsregeln und Sorgfalt bei der weiteren Reinigung desselben, besonders nachdem es von beigemengtem Wasser und Schwefelwasserstoff befreit ist. Letzteres geschieht in einem mit Kohlensäure gefüllten luftdicht verschlossenen Apparat durch Chlorcalcium und kohlensaures Bleioxyd. Zuletzt wird es in einem ebenfalls zuvor mit Kohlensäure gefüllten, zweischenkligen kleinen Destillationsapparat, gleich dem S. 220, Fig. 6, abgebildeten, aufgesogen und nach dem Abschmelzen der beiden Enden unterhalb der Kugeln, durch Erwärmen des kürzeren Schenkels in den in kaltes Wasser tauchenden längeren Schenkel überdestillirt. In dem ersteren bleibt gewöhnlich etwas Kakodylsulfid-Kakodyl als zähe, stinkende, mit krystallinischen Körnern untermischte Flüssigkeit zurück.

Zur Darstellung des Kakodylsulfurets lässt sich sehr vortheilhaft

die saure Flüssigkeit benutzen, welche bei der Darstellung des rohen Kakodyloxyds als obere leichtere Schicht erhalten wird. Beim Vermischen dieser Flüssigkeit, welche eine nicht unbedeutende Menge Kakodyloxyd in Essigsäure aufgelöst enthält, mit Baryumsulfhydrat fällt Kakodylsulfuret unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff als ein schweres unlösliches Liquidum nieder, und die Lösung hält nachher essigsauren Baryt aufgelöst. — Eine andere Methode der Darstellung beruht auf der Eigenschaft der Kakodylsäure, in wässeriger Lösung durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zu Kakodylsulfuret reducirt zu werden.

Das Kakodylsulfuret bildet ein wasserhelles in Wasser untersinkendes, darin unlösliches, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbares, an der Luft nicht rauchendes Liquidum von höchst penetrantem, widrigem, lange haftendem Geruch, der zugleich an Kakodyloxyd und Mercaptan erinnert. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser wieder ausgefällt. Bei — 40° wird es noch nicht fest; sein Siedepunkt liegt zwar weit über dem des Wassers, doch lässt es sich leicht mit den Wasserdämpfen überdestilliren. Das specif. Gewicht seines Gases beträgt nach dem Versuch 7,72, nach der Berechnung, welche eine Condensation von 1 Vol. Kakodyl und $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefeldampf zu 1 Vol. voraussetzt, 8,36. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer fahlen, an den Rändern hellblau gefärbten Arsenikflamme. Im wasserfreien Zustande oder in alkoholischer Lösung verbindet es sich mit Schwefel zu Kakodylsulfid-Kakodyl (s. d.); Selen bildet damit eine analoge Verbindung, welche in grofsen farblosen Blättchen krystallisirt. Auch Jod erzeugt damit eine krystallinische Substanz. — Phosphor wird in der Wärme davon gelöst, beim Erkalten aber unverändert wieder ausgeschieden. — Mit Sauerstoff vereinigt es sich direct und verwandelt sich damit in eine krystallinische Masse, welche aus Kakodylsäure und Kakodylsulfid-Kakodyl besteht. — Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure verwandeln das Kakodylsulfuret unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, erstere in Kakodylchlorür, letztere in die entsprechenden Kakodyloxydsalze.

Das Kakodylsulfuret scheint auch mit anderen Schwefelmetallen Verbindungen einzugehen; von diesen ist indess bis jetzt erst eine bekannt, das

Kupfer-Kakodylsulfuret: 3CuO.KdS. Dasselbe krystallisirt aus den gemischten alkoholischen Lösungen von Kakodylsulfuret und salpetersaurem Kupferoxyd, in schönen diamantglänzenden, luftbeständigen, regulären Octaëdern. *H. K.*

Kakodylsulfid[1], **Kakodylsupersulfid** (Bunsen). Formel: KdS_3.

Die der Kakodylsäure entsprechende Schwefelverbindung des Kakodyls ist hauptsächlich nur in Verbindung mit anderen basischen Schwefelmetallen bekannt. Ob sie im freien Zustande überhaupt bestehen kann, ist nicht mit Sicherheit ermittelt. Jedenfalls scheint sie im ungebundenen Zustande eine sehr unbeständige Substanz zu seyn. Bunsen vermuthet, dass das Kakodylsulfid in der Flüssigkeit enthalten sey,

[1] Die von Bunsen Kakodylsulfid genannte Verbindung $KdS_2 = KdS.KdS_3$ findet sich als Kakodylsulfid-Kakodyl unter den Kakodylsulfidsalzen aufgeführt.

welche man durch Auflösen von 2 Aeq. Schwefel in 1 Aeq. Kakodylsulfuret erhält, da diese beim Erkalten zu einer Krystallmasse gesteht, deren Form von derjenigen abweicht, womit das durch Auflösen von 1 Aeq. S in 1 Aeq. Kd S gebildete Kakodylsulfid-Kakodyl krystallisirt. Doch gelang es nicht, jene Krystalle zu reinigen, denn beim Auflösen in Alkohol scheidet sich Schwefel ab. Uebrigens beträgt die Menge des hierbei abgeschiedenen Schwefels weniger, als einem Atom entspricht. Auch erhält man beim Abkühlen der alkoholischen Lösung neben dem Kakodylsufid-Kakodyl einzelne Krystalle von abweichender Form, die zugleich mehr Schwefel als jenes enthalten. Bunsen schliefst hieraus auf die Existenz noch einer zweiten niederen Schwefelungsstufe, eines Kakodylsupersulfürs, dessen Zusammensetzung vielleicht die Formel Kd_2S_3 ausdrückt.

Kakodylsulfid-Salze, Sulfokakodylate. Sie können auf zweierlei Weise erhalten werden, entweder durch Behandlung der Lösungen der entsprechenden Sauerstoffsalze mit Schwefelwasserstoff, oder durch Vermischen alkoholischer Lösungen des weiter unten beschriebenen Kakodylsulfid-Kakodyls und der betreffenden Metallsalze.

Kakodylsulfid-Antimon: $SbS_3 . 3KdS_3$, krystallisirt aus einer Mischung der concentrirten alkoholischen Lösungen von Kakodysulfid-Kakodyl und salzsaurem Antimonchlorür ($Sb\text{Cl}_3 + H\text{Cl}$) in hellgelben, plattgedrückten kurzen Nadeln aus, welche sich ohne Zersetzung mit Alkohol auswaschen lassen. Aus den verdünnten Lösungen fällt ein gelblichweifser Niederschlag zu Boden, welcher sich nach einiger Zeit gelb und zuletzt durch sich abscheidendes Schwefelantimon orange färbt. Beim Auswaschen mit Alkohol erleidet er die nämliche Zersetzung. Bunsen vermuthet, dass jene Krystalle noch eine Chlorverbindung beigemengt enthalten.

Kakodylsulfid-Blei: $PbS . KdS_3$, schlägt sich durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylsulfid-Kakodyl und essigsaurem Bleioxyd in kleinen weifsen, seideglänzenden Schüppchen nieder. Es ist geruchlos, luftbeständig, wird von Alkohol nur wenig, von Wasser gar nicht gelöst.

Kakodylsulfid-Gold: $Au_2S . KdS_3$. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Goldchlorid und Kakodylsulfid-Kakodyl fällt zuerst braunes Schwefelgold nieder, welches sich nach längerem Kochen mit der darüberstehenden Flüssigkeit in ein sandiges, leicht zu Boden sinkendes völlig homogenes weifses, etwas ins gelblich Graue spielendes Pulver verwandelt, worin sich mit dem Mikroskop keine Spur von Schwefelgold mehr entdecken lässt. Die Flüssigkeit enthält eine nicht unbeträchtliche Menge Kakodylsäure. Diese Zersetzung wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$KdS . KdS_3 + Au_2\text{Cl}_3 + 4HO = KdS + Au_2S_3 + Kd\text{Cl}_3 + 4HO = Au_2S . KdS_3 + HO . KdO_3 + 3H\text{Cl}.$$

Mit absolutem Alkohol ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bildet es ein gelblich weifses, äufserst zartes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches im Wasser, Alkohol, Aether und Salzsäure unlöslich ist. Mit rauchender Salpetersäure in Berührung entzündet es sich unter Ausscheidung von Gold und theilweiser Oxydation des Schwefels. Kalihydrat scheidet Schwefelgold daraus ab. Beim Erhitzen färbt es sich dunkel und giebt fast reines Kakodylsulfuret, später Schwefel aus, während reines arsenikfreies Gold zurückbleibt.

Kakodylsulfid-Kakodyl: $KdS.KdS_3$ ($=KdS_2$ Kakodylsulfid, Bunsen). Diese Verbindung entsteht durch directe Vereinigung des Kakodylsulfurets mit Schwefel, wenn man eine in einer mit Kohlensäure gefüllten Digerirflasche abgewogene Menge des reinen völlig trockenen Sulfurets mit $^1/_{7,564}$ scharf getrockneten Schwefelblumen erwärmt. Diese lösen sich dabei zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit auf, die beim Erkalten zu einem Aggregat weifser Krystallschuppen gesteht. Um die Verbindung von dem etwa noch beigemengten Schwefel oder Kakodylsulfuret und einem Gehalt an Kakodylsäure zu befreien, wird sie am besten in heifsem absoluten Alkohol aufgelöst, und der klaren Lösung nachher so lange kalter Alkohol und Wasser hinzugefügt, bis sie bei 40° anfängt, Kakodylsulfid-Kakodyl in Krystallen abzusetzen. Die Mutterlauge kann noch zur Darstellung vom Kakodylsulfid-Metallen benutzt werden. — Die obige Verbindung bildet sich auch durch Oxydation des Sulfurets an der Luft, welches sich dabei nach und nach in eine feste Masse, ein Gemenge von Kakodylsäure und Kakodylsulfid-Kakodyl verwandelt, woraus letzteres durch Aether ausgezogen werden kann. Sie entsteht ferner durch Reduction der Kakodylsäure vermittelst Schwefelwasserstoff. Wenn man in eine concentrirte alkoholische Lösung der Säure Schwefelwasserstoff leitet, so fällt ein Gemenge von Schwefel und Kakodylsulfid-Kakodyl, welche sich leicht durch Behandlung mit verdünntem erwärmten Alkohol trennen lassen, der beim Erkalten letztere Verbindung in Krystallen absetzt. Diese Zersetzung wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$2(HO.KdO_3) + 6HS = KdS.KdS_3 + 8HO + 2S.$$

Bei Anwendung einer mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung der Kakodylsäure zur Fällung mit Schwefelwasserstoff erhält man jenes Schwefelsalz noch mit Kakodylsulfuret verunreinigt. Die Gegenwart von Wasser ist zu dieser Zersetzung überhaupt nicht erforderlich. Sie geht eben so gut von Statten, wenn man trockenes Schwefelwasserstoffgas über Kakodylsäurekrystalle leitet, die sich dabei aber so stark erhitzen, dass man sie, um weitere Zersetzungen zu vermeiden, sorgfältig abkühlen muss.

Das Kakodylsulfid-Kakodyl krystallisirt beim langsamen Erkalten der alkoholischen Lösung in wasserhellen, grofsen rhombischen Tafeln, bei rascher Abkühlung zu einer Masse zusammengehäufter kleiner Prismen, die sich in wässerigem und absolutem Alkohol, auch in Salzsäure ohne Zersetzung leicht, in Aether wenig, in Wasser gar nicht lösen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich bei einem gewissen Grade der Verdünnung mit Wasser, anstatt in Krystallen, in ölartigen Tropfen ab, die sich bei ruhigem Stehen bis 20° abkühlen lassen, ohne zu erstarren, dann aber durch die leiseste Berührung der Flüssigkeit unter starker Erwärmung zu schönen Krystallen gestehen. Es ist weich und fettartig anzufühlen, luftbeständig, und besitzt einen penetranten Geruch nach *asafoetida*. Es schmilzt bei 50° zu einem farblosen Liquidum, welches beim Erkalten wieder zu einer krystallinisch blätterigen Masse erstarrt. Wird es allmälig stärker erhitzt, so färbt es sich gelblich, Kakodylsulfuret entweicht mit etwas Sulfid-Kakodyl gemengt und der Rückstand enthält Schwefel, welcher zuletzt ebenfalls sublimirt. In der Glühhitze zerlegt es sich in Schwefelarsenik und ein Gemenge stinkender arsenikalischer Producte. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit einer bläulich-fahlen Flamme unter Entbindung von Wasserdämpfen,

Kohlensäure, schwefliger und arseniger Säure. — Von Quecksilber wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Erhitzung in Kakodylsulfuret und Schwefelquecksilber verwandelt, und bei 200° davon völlig zu Kakodyl reducirt. — Schwefelsäure löst es unter Entwickelung von schwefliger Säure und Fällung von Schwefel auf. — Von Salpetersäure wird es ebenfalls unter Abscheidung von Schwefel zu Schwefelsäure und Kakodylsäure oxydirt. Braunes Bleisuperoxyd erzeugt damit Schwefelblei und kakodylsaures Bleioxyd, gemengt mit freiem Schwefel.

Dass jene Substanz wirklich eine Verbindung von Kakodylsulfid mit Kakodylsulfuret ist, und nicht als Kakodylbisulfuret betrachtet werden darf, scheinen die Zersetzungen zu beweisen, welche es durch alkoholische Lösungen der Metalloxydsalze erleidet. Durch Uebertragung des Schwefels vom Sulfuret auf das Metall beim Vermischen der Lösungen entstehen nämlich die dem Kakodylsulfid-Kakodyl entsprechenden Kakodylsulfid-Metalle, die sich vermöge ihrer Schwerlöslichkeit in der Regel krystallinisch ausscheiden, während das andererseits gebildete Kakodyloxyd wahrscheinlich in Verbindung mit der Säure des Metalloxydsalzes in Lösung bleibt. Diese Zersetzung kann durch folgende allgemeine Formel ausgedrückt werden, worin $\bar{A}c$ das Säureatom bezeichnen mag:

$$KdS.KdS_3 + MO.\bar{A}c = MS.KdS_3 + KdO.\bar{A}c.$$

Kakodylsulfid-Kupfer: $Cu_2S.KdS_3$, schlägt sich bei Vermischen alkoholischer Lösungen von salpetersaurem Kupferoxyd und Kakodylsulfid-Kakodyl im grofsen Ueberschuss, nieder, während die gleichzeitig gebildete Kakodylsäure und salpetersaures Kakodyloxyd gelöst bleiben:

$$2(KdS.KdS_3) + 4(CuO.\text{N}O_5) = 2(Cu_2S.KdS_3) + KdO.\text{N}O_5 + KdO_3 + 3\text{N}O_5.$$

Ist bei der Fällung salpetersaures Kupferoxyd im Ueberschuss vorhanden, so erhält man häufig noch ein anderes in büschelförmigen Nadeln krystallisirendes Schwefelsalz, welches sich nach einiger Zeit unter Abscheidung von Schwefelkupfer zersetzt.

Das erstere, mit einem Ueberschuss von Kakodylsulfid-Kakodyl erhaltene Kupfersalz, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, stellt ein eigelbes, zartes, lockeres Pulver dar, ist in Wasser, Alkohol und Aether, so wie in Säuren und Alkalien unlöslich, wird aber durch Kalihydrat unter Abscheidung von Schwefelkupfer zersetzt. Beim Erhitzen zerfällt es in Kakodylsulfuret, Schwefel und Schwefelkupfer.

Kakodylsulfid-Wismuth: $BiS.KdS_3$. Tropft man in eine concentrirte, siedend heifse alkoholische Lösung von Kakodylsulfid-Kakodyl eine sehr verdünnte kochende weingeistige Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd unter beständigem Bewegen der ersteren, so färbt sich die Flüssigkeit goldgelb und setzt nach einigen Augenblicken eine voluminöse Masse zarter, wolliger Nadeln ab, die sich nach einiger Zeit in krystallinische Schüppchen verwandeln. Aus der nach dem Erkalten abgegossenen Mutterlauge erhält man durch Eintröpfeln derselben Wismuthlösung, unter Beobachtung der obigen Vorsichtsmaafsregeln, eine neue Krystallisation des Schwefelsalzes, welche Operation so oft wiederholt werden kann, bis sich schwarzes Schwefelwismuth abzuscheiden beginnt.

Es bildet geruchlose, luftbeständige, goldgelbe, zarte Schüppchen, die in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich sind, und sich bei 100° unverändert erhalten. In höherer Temperatur zerfällt es in Kakodylsulfuret, Schwefel und Schwefelwismuth. *H. K.*

Kakodylsuperbromid, kakodylsaures: $KdBr_3.KdO_3 + 12HO$. Das Verhalten der Kakodylsäure gegen trockenes Bromwasserstoffgas weicht von dem gegen Chlorwasserstoff ab, indem sich beide nicht direct vereinigen, sondern unter Ausgabe von Wasser und Abscheidung von Brom Kakodylbromür liefern. Ein Kakodylsuperbromid für sich ist daher nicht bekannt. Die Verbindung desselben mit Kakodylsäure kann durch Auflösen von Kakodylsäure in möglichst concentrirter, schwefelsäurefreier Bromwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung bei 0° im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure erhalten werden. Sie bildet alsdann eine farb- und geruchlose, zähe, syrupdicke Flüssigkeit, welche im Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich ist, an der Luft zerfliefst und für sich völlig neutral reagirt. Sie ist im Wasser, jedoch nicht ohne Zersetzung löslich, und zerfällt dadurch in Kakodylsäure und Bromwasserstoffsäure, daher die wässerige Lösung stark sauer reagirt. Von metallischem Zink wird sie leicht zu Kakodylbromür reducirt. Analog der entsprechenden Chlorverbindung (s. d.) erleidet sie bei höherer Temperatur eine Zersetzung in arsenige Säure, Methylbromür, kakodylsaures Kakodylbromid und Wasser. *H. K.*

Kakodylsuperchlorid und kakodylsaures Kakodylsuperchlorid. Das Kakodylsuperchlorid hat für sich nicht rein dargestellt werden können. Leitet man einen Strom trockenes Chlorwasserstoffgas über trockene Kakodylsäure, so verwandelt sich letztere unter heftiger Wärmeentwickelung in eine Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten grofse glänzende Krystallblättchen abscheiden, welche aus kakodylsaurem Kakodylsuperchlorid bestehen. Die Mutterlauge bildet eine wasserhelle, geruchlose, syrupdicke Flüssigkeit, die an der Luft raucht und mit grofser Begierde daraus Feuchtigkeit anzieht. Dieselbe besteht, nach Bunsen, aus Kakodylsuperchlorid, welches jedoch noch darin auflösliches saures Kakodylsuperchlorid beigemengt enthält und nicht davon getrennt werden kann. In Folge der bei der Vereinigung der Kakodylsäure und Chlorwasserstoffsäure eintretenden Wärmeentwickelung und der hierdurch bewirkten, weiter unten näher zu beschreibenden Zersetzung des kakodylsauren Kakodylsuperchlorids, enthält jenes Liquidum in der Regel auch noch etwas freie arsenige Säure.

Das Kakodylsuperchlorid wird durch Zink und andere Wasser zersetzende Metalle zu Kakodylchlorür und in höherer Temperatur zu Kakodyl reducirt. Für sich erhitzt, zerfällt es in kakodylsaures Kakodylchlorid, arsenige Säure und Methylchlorür. Es lässt sich für sich nicht entzünden, aber in der Spiritusflamme verbrennt es unter Ausgabe von arseniger Säure und salzsauren Dämpfen.

Da bei der Vereinigung des Chlorwasserstoffsäuregases mit der Kakodylsäure kein Wasser abgeschieden wird, und dieses nicht eher frei wird, als bis die Verbindung durch fortgesetzte Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure eine Zersetzung erleidet, so darf man sie nach

der Formel $KdCl_3 + 4HO$ ($KdCl_3 + 3aq.$, Bunsen) zusammengesetzt betrachten. Ihre Bildung lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$\underbrace{(4HO.KdO_3)}_{\text{Kakodylsäure.}} + 6HCl = \underbrace{KdCl_3.2KdO_3 + 6HO}_{\text{kakodylsaures Kakodylsuperchlorid.}} + \underbrace{KdCl_3}_{\text{Kakodylsuperchlorid.}} + 4HO.$$

Das kakodylsaure Kakodylsuperchlorid: $KdCl_3.2KdO_3 + 6HO$, wird am leichtesten frei von fremden Beimengungen erhalten durch Auflösen der Kakodylsäure in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen der Flüssigkeit im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure. Sie erstarrt nach und nach zu einer breiartigen Masse blätteriger Krystalle, welche man wiederholt zwischen getrocknetem und erwärmtem Fliefspapier in einer ebenfalls erwärmten Presse auspresst, nachdem man sie zwischendurch wieder Feuchtigkeit aus der Luft hat anziehen lassen. Zur völligen Reinigung muss man die nach dem letzten Auspressen erhaltene Krystallmasse noch einmal in den luftleeren Raum über Kalk und Schwefelsäure bringen.

Die so gereinigte Verbindung bildet grofse, durchsichtige, weifse Krystallblätter, die aus der Luft mit gröfster Begierde Feuchtigkeit anziehen, und damit zu einer zähen sauren Flüssigkeit zerfliefsen. Sie ist geruchlos und besitzt einen stark sauren Geschmack.

Beim Erwärmen unter 100° schmilzt sie zu einem farblosen Liquidum und erleidet dabei eine Zersetzung: in arsenige Säure, welche nach fortgesetztem Erhitzen fast rein zurückbleibt, eine ölartige, stinkende, sehr giftige Flüssigkeit (kakodylsaures Kakodylchlorid), welche mit Wasser und Salzsäure in die Vorlage übergeht, und gasförmig entweichendes Methylchlorür. Die nämliche Zersetzung findet statt, wenn man über trockene Kakodylsäure bei 100° bis 109° Chlorwasserstoffgas leitet. Wenn, wie anzunehmen ist, die Kakodylsäure sich in mehreren Verhältnissen mit Kakodylchlorid vereinigt, und das bei obiger Zersetzung sich bildende ölartige Product die Zusammensetzung: $2KdCl_2.3KdO_3$ hat, so lässt sich jene Zersetzung des kakodylsauren Kakodylsuperchlorids durch Erwärmen durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{2[(C_2H_3)_2 AsCl_3.2(C_2H_3)_2 AsO_3 + 6HO]}_{\text{kakodylsaures Kakodylsuperchlorid}} = AsO_3 + \underbrace{2C_2H_3Cl}_{\text{Methylchlorür}}$$
$$+ \underbrace{2(C_2H_3)_2 AsCl_2.3(C_2H_3)_2 AsO_3}_{\text{kakodylsaures Kakodylchlorid.}} + 24HO.$$

Ueber die von Bunsen Quecksilberoxyd-Kakodylsuperchlorid genannte Verbindung s. kakodylsaures Quecksilberchlorid unter Kakodylsäure. *H. K.*

Kakodylsuperfluorid, kakodylsaures: $2KdF_3.KdO_3 + 3HO$, wird durch Auflösung der Kakodylsäure in concentrirter Fluorwasserstoffsäure und Abdampfen im Wasserbade erhalten, worauf beim Erkalten der Lösung die Verbindung in schön ausgebildeten prismatischen Krystallen anschiefst, welche man durch Pressen zwischen Fliefspapier und Trocknen im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure reinigt. Sie ist geruchlos, in Wasser und Alkohol leicht löslich und zerfliefst an der Luft zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit. Beim Erhitzen schmilzt sie, es entweichen Dämpfe von Fluorwasserstoff-

säure und alkarsinartig riechende Producte; zuletzt verbrennt sie mit fahler Arsenikflamme und hinterlässt eine leicht verbrennliche Kohle. — Selbst die getrockneten Krystalle greifen das Glas so stark an, dass man sie in Blei- oder Platingefäfsen aufbewahren muss.

Kakodylfluorid für sich ist nicht dargestellt. *H. K.*

Kakothelin (Cacothéline). Mit diesem Namen hat Laurent[1]) dasjenige Product belegt, welches bei der Behandlung von Brucin mit Salpetersäure ungelöst zurückbleibt. Uebergiefst man Brucin mit gewöhnlicher Salpetersäure, so färbt es sich roth unter lebhafter Entwickelung eines brennbaren Gases, welches Laurent und Gerhardt für Salpeteräther halten; nach beendigter Reaction ist die Flüssigkeit mit einem schön orangerothen Pulver erfüllt, welches das Kakothelin darstellt. Es ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol; beim Aufbewahren im Lichte färbt es sich an der Oberfläche braun. In Ammoniak löst es sich zu einer gelben Flüssigkeit auf, welche beim Kochen zuerst grün, hierauf braun wird. Bei zwei Versuchen schied sich einmal eine gelbe Substanz aus, welche in Wasser und Alkohol unlöslich war und basische Eigenschaften besafs. Sie löste sich in Salzsäure und gab hierauf mit Ammoniak einen gelben, mit Platinchlorid einen orangerothen Niederschlag. Dieses Platinsalz löst sich in erwärmter Schwefelsäure mit rosenrother Farbe, welche bei stärkerem Erhitzen in Blau übergeht. Es zersetzt sich beim Glühen unter Spritzen und hinterlässt 23 Proc. Platin.

Rosengarten[2]) führt an, dass das Kakothelin in salpetersäurehaltigem Wasser in schön gelben Blättchen krystallisire und dass seine Lösung, mit salpetersaurem Ammoniak, mit Silber-, Quecksilber- und Bleisalzen versetzt, Niederschläge gebe.

In Betreff der Zusammensetzung des Kakothelins stimmen Laurent und Rosengarten nicht ganz überein; Laurent giebt ihm die Formel: $C_{42}H_{22}N_4O_{20}$;

	Berechnet	Gefunden			
		Laurent		Rosengarten	
Kohlenstoff	51,43	51,3	51,5	51,6	51,5
Wasserstoff	4,48	4,6	4,4	4,8	4,8
Stickstoff	11,43	11,2	—	12,7	—
Sauerstoff	32,66	32,9	—	30,9	—
	100,00	100,0		100,0	

Laurent erklärt die Zersetzung des Brucins durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_{46}H_{26}N_2O_8}_{\text{Brucin}} + 3(HO.NO_5) = \underbrace{C_{42}H_{22}N_4O_{20}}_{\text{Kakothelin}} + \underbrace{C_4H_5O.NO_3}_{\text{Salpeteräther}} + 2HO.$$

Stkr.

Kakoxen — von κακος, böse, und ξενος, Gast — hat man ein im thonigen Brauneisenstein von Zbirow in Böhmen vorkommendes Mineral benannt, welches, wenn es sich häufiger fände, eine für die Eisenerzeugung sehr schädliche Verunreinigung der Eisenerze bilden würde. Steinmann, von Holger und Richardson haben es

[1]) Annal. de Phys. et de Chim. 3me sér. T. XXII. 463.
[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXV. 111.

analysirt, dabei aber — wegen schwer davon zu trennender fremder Beimengungen — so abweichende Resultate erhalten, dass sich eine chemische Formel für dasselbe vor der Hand nicht aufstellen lässt. Nur so viel geht aus diesen Untersuchungen mit Gewissheit hervor, dass der Kakoxen im Wesentlichen ein wasserhaltiges phosphorsaures Eisenoxyd ist. Sowohl dieser Zusammensetzung nach, als auch hinsichtlich seiner physischen Eigenschaften stellt sich der Kakoxen als ein dem Wawellit (s. d.) nahe verwandtes Mineral heraus. *Th. S.*

Kalait. Nach den Analysen von John [1]), Zellner [2]) und Hermann [3]) kann die Zusammensetzung dieses gewöhnlich durch fremde Beimengungen mehr oder weniger verunreinigten Minerals in seiner reinsten Art annähernd ausgedrückt werden durch die Formel: $2 Al_2O_3 . PO_5 + 5 HO$, zu welcher Berzelius [4]) bemerkt, dass dieselbe den Phosphorsäure-Gehalt ein wenig zu hoch angiebt. Nach dieser Formel sollte nämlich die Menge der Phosphorsäure 32,57 Proc. betragen, während ihn jene Analysen etwa zu 30 Proc. angeben. Möglicherweise kommt dies daher, dass auch der für rein angesehene Kalait noch fremde Beimengungen enthält. Als solche treten besonders phosphorsaure Kalkerde und Kupferoxyd auf, von welchem letzteren die blaugrüne bis himmelblaue Farbe vieler Kalaite herrührt. Die Menge dieses Kupferoxyds wurde zwischen 1,42 und 3,75 Proc. gefunden. Wahrscheinlich ist es theils als Kupferoxydhydrat, theils als phosphorsaures Kupferoxyd eingemengt, und giebt auf diese Weise zu jener Nüancirung Veranlassung. Die durch ihre lebhafte Färbung ausgezeichneten Kalaite sind unter dem Namen Türkise bekannt. Die schönsten dieser beliebten Schmucksteine kommen aus Persien, woselbst sie theils als Geschiebe, theils in einem eisenschüssigen Kieselschiefer gefunden werden sollen. Fundorte weniger ausgezeichneter Türkise sind unter anderen in Schlesien und im sächsischen Voigtlande. — Der Kalait kommt nur derb vor. Seine häufig nierenförmige, traubige oder stalaktitische Gestalt weist darauf hin, dass er von parasytischer Bildung ist. Mehr oder weniger undurchsichtig; von schwachem Wachsglanze. Härte etwa die des Feldspaths. Specif. Gewicht 2,86 — 3,0. — Von den ächten Türkisen sind die abendländischen unächten, Zahn-Türkise, zu unterscheiden; nämlich fossile Thierzähne von ganz ähnlicher (ebenfalls von Kupferoxyd herrührender) Färbung. Ihre beträchtlich geringere Härte und ihr blättriges Gefüge lassen nicht leicht eine Verwechselung mit den ächten zu. *Th. S.*

Kalbsfett s. Fette. Bd. III. S. 111.

Kali, Kaliumoxyd, ätzendes oder kaustisches Kali, vegetabilisches Alkali, Pflanzenlaugensalz, Oxydum Kalicum, potasse, oxyde de potassium, potassa. Formel: KO. Mischungsgewicht: 589,92.

1) Bull. univ. d. Sc. nat. 1827, p. 468.
2) Isis 1834, S. 637.
3) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 33, S. 286.
4) Jahresber. XXV, S. 388.

Zusammensetzung:

1 At. Kalium	489,92		83,05
1 » Sauerstoff	100,00		16,95
1 At. Kali	589,92		100,00

Das Kali ist in Verbindung mit Kohlensäure, als Potasche, wie es in der Asche von Holz und anderen Pflanzen enthalten ist, schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Man hielt es aber mit dem ähnlich wirkenden kohlensauren Natron, welches man in der Asche der Strandpflanzen auffand, für identisch, und bezeichnete beide Stoffe mit dem Namen Alkali, welcher Name von den Arabern herstammt und die Asche bedeutet [1]). Da man die durch Ausziehen der Pflanzenasche mit Wasser erhaltene Flüssigkeit Lauge nennt, so erhielten sie auch den Namen Laugensalz. Von dem kohlensauren Ammoniak, dem sogenannten flüchtigen Laugensalz, wurden sie durch die Bezeichnung fixes Laugensalz oder fixes Alkali unterschieden. Man hatte auch schon in früher Zeit beobachtet, dass durch Behandlung mit Kalk die alkalischen Eigenschaften entschiedener und stärker hervortreten, und nannte, um diesen Unterschied auszudrücken, das kohlensaure Kali und Natron mildes, das reine Kali und Natron dagegen ätzendes oder kaustisches Alkali. Die Ursache dieser Veränderung war unbekannt, bis Black im Jahre 1756 nachwies, dass der Kalk hierbei die Kohlensäure aufnimmt. Duhamel (1736) und Marggraf (1758) zeigten zuerst, dass das Alkali in der Holzasche von dem in der Asche der Strandpflanzen enthaltenen verschieden ist. Ersteres wurde nun, weil man nur sein Vorkommen in den Pflanzen kannte, vegetabilisches oder Pflanzenalkali genannt, während letzteres, wegen seines Vorkommens im Steinsalz, den Namen Mineralalkali erhielt. Nachdem jedoch Klaproth das erstere auch als Bestandtheil vieler Mineralien nachgewiesen hatte, wurden diese Benennungen als unpassend aufgegeben, und in Deutschland nach Klaproth's Vorschlag der Name Kali, in Frankreich der Name potasse (von Potasche abgeleitet) eingeführt. Das Kali wurde lange für eine einfache Substanz gehalten. Aus der Aehnlichkeit seines Verhaltens mit dem der Metalloxyde schöpfte Lavoisier die Vermuthung, dass es aus einem Metall und Sauerstoff bestehen möge, es gelang jedoch erst H. Davy, diese Vermuthung zu bestätigen, indem er, im Jahre 1807, mittelst einer starken Volta'schen Säule, aus dem Kali metallisches Kalium abschied. Diese wichtige Entdeckung wurde dann durch Gay-Lussac und Thénard und durch Berzelius weiter verfolgt, und dadurch die Mittel gefunden, das Kalium auch ohne Hülfe der Elektricität aus dem Kali abzuscheiden (s. d. Art. Kalium).

Das Kali ist in der Natur sehr häufig und verbreitet, kommt jedoch immer mit Säuren verbunden vor. Am häufigsten findet es sich als kieselsaures Kali, mit kieselsauren Verbindungen anderer Basen, namentlich der Thonerde, Kalkerde, Talkerde und der Oxyde des Eisens, zu unlöslichen Doppelsilicaten verbunden, so namentlich in zwei wegen ihrer grofsen Verbreitung vorzüglich bemerkenswerthen Mineralien, dem Feldspath und dem Glimmer, aufserdem aber im Apophyllit, Harmotom, Cha-

[1]) Kaljun oder Kiljun bedeutet nämlich im Arabischen die Asche gewisser Pflanzen, z. B. der Salicornien, und al ist der arabische Artikel.

basit, Leuzit u. v. a. Der Wirkung der kohlensäurehaltigen Luft und des Wassers ausgesetzt, erleiden diese Mineralien allmälig eine sogenannte Verwitterung oder eine chemische Zersetzung, durch welche, unter Bildung einer unlöslichen erdigen Masse, welche im Allgemeinen das bildet, was man Thon nennt, das kieselsaure Kali (vielleicht zum Theil in kohlensaures verwandelt?) mehr oder weniger vom Wasser aufgelöst und fortgeführt wird. Durch einen solchen Process, welchem auch die Thonablagerungen ihre Entstehung verdanken, seit Jahrtausenden aus den festen Gesteinen ausgeschieden, hat es viele durch Absatz aus Wasser entstandene Gebirgsmassen mehr oder weniger durchdrungen, und findet sich daher in geringer Menge im Thon, im Mergel, in vielen Kalksteinen, so wie in der fruchtbaren Ackererde, in welcher es überdies aus den derselben beigemischten Silicaten beständig in neuen Antheilen frei und löslich gemacht wird. Auf seinem Wege durch mancherlei Gestein- und Erdmassen hat es vielfach die Säure ausgetauscht, und andere Kalisalze, namentlich schwefelsaures Kali und Chlorkalium, gebildet, welche daher in vielen Mineralwässern, im Meerwasser und fast in jedem Quellwasser in geringer Menge angetroffen werden. Wo die Bedingungen dazu vorhanden sind, giebt es zur Bildung von Salpeter Veranlassung. Die löslichen Kalisalze des pflanzentragenden Bodens gehen in die Pflanzen über und bleiben hier theils unverändert, theils werden sie zersetzt und zu den Lebensverrichtungen der Pflanzen verwendet, wobei Verbindungen des Kalis mit organischen Säuren und anderen organischen Stoffen erzeugt werden. Beim Verbrennen der Pflanzen bleiben die aufgenommenen Kalisalze zurück, aber der Antheil Kali, welcher in den Pflanzen mit organischen Stoffen verbunden war, wird dabei in kohlensaures Kali verwandelt. Durch Auslaugen der Asche solcher kalihaltigen Pflanzen gewinnt man das gewöhnliche Material für die Darstellung des Kalis und aller Kaliverbindungen, die Potasche, welche als Hauptbestandtheil kohlensaures Kali, nächstdem aber auch mehr oder weniger schwefelsaures Kali, Chlorkalium, kieselsaures Kali etc. enthält. Die in den pflanzlichen Nahrungsstoffen enthaltenen Kalisalze gehen in den Körper der Thiere über, werden hier zum Theil verwendet und in andere Verbindungen übergeführt, um dann ihrem Ursprung, der Erde, wieder zurückgegeben zu werden.

Das reine, wasserfreie Kali ist eine nur schwierig darzustellende Substanz. Es entsteht zwar, wenn man Kalium in trockener Luft oder trockenem Sauerstoffgas verbrennt, dabei muss aber die Menge des Sauerstoffs genau abgepasst seyn, weil bei Ueberschuss oder Mangel an demselben Kalium-Superoxyd oder -Suboxyd entsteht. Um es darzustellen, ist es, nach H. Davy, am besten, Kalium und Kalihydrat im Verhältniss der Atomgewichte zusammen zu schmelzen, wobei dann das Hydratwasser zersetzt, Wasserstoffgas entwickelt und 2 At. wasserfreies Kali gebildet werden.

Die Form, in welcher das Kali gewöhnlich dargestellt und benutzt wird, ist die Verbindung desselben mit Wasser, das Kalihydrat, oder eine wässerige Auflösung, die dann eigentlich auch Kalihydrat enthält, und Kalilauge, Aetzlauge, Liquor Kali caustici, genannt wird. Um festes Kalihydrat oder Kalilauge darzustellen, wird kohlensaures Kali in Wasser aufgelöst und diese Auflösung mit gebranntem Kalk behandelt. Dadurch wird dem Kali die Kohlensäure entzogen und kohlensaurer Kalk gebildet, welcher sich ausscheidet, während das

Kali in dem Wasser gelöst bleibt. Um diesen Erfolg zu erhalten, ist es jedoch nöthig, das kohlensaure Kali in einer gröfseren Menge Wasser aufzulösen, weil das Kali nur in Lösungen von einer gewissen Verdünnung die Kohlensäure an den Kalk abtritt. Gewöhnlich nimmt man auf 1 Th. kohlensaures Kali 10 bis 12 Th. Wasser. Nach Mitscherlich soll jedoch auch bei 10 Th. Wasser das Kali die Kohlensäure noch nicht vollständig verlieren, bei 50 Th Wasser dagegen vollkommen ätzend werden. Bei 4 Th. Wasser auf 1 Th. kohlensaures Kali wird, nach Liebig, dem Kali fast gar keine Kohlensäure mehr entzogen, und beim Kochen von kohlensaurem Kalk mit einer Kalilösung, deren Stärke diesem Gehalt entspricht, wird umgekehrt der kohlensaure Kalk zersetzt und kohlensaures Kali gebildet. Bei gehöriger Wassermenge kann das Kali schon in der Kälte, durch Hinstellen und öfteres Umschütteln der Mischung in einer verschlossenen Flasche, durch den Kalk vollkommen kaustisch gemacht werden, dies erfordert indess längere Zeit, weshalb man es meistens vorzieht, den Kalk in der Wärme einwirken zu lassen. Das kohlensaure Kali wird in diesem Fall in einem blanken eisernen Kessel in der nöthigen Wassermenge aufgelöst und die Lösung bis zum Kochen erhitzt. Der Kalk, welcher möglichst rein (am besten aus Marmor dargestellt) und frisch gebrannt seyn muss, und von welchem man in diesem Fall höchstens die Hälfte vom Gewicht des kohlensauren Kalis nöthig hat — bei Voraussetzung ganz reiner Materialien erfordert 1 Th. kohlensaures Kali 0,4 Thle. gebrannten Kalk —, wird mit seinem dreifachen Gewicht Wasser gelöscht und hingestellt, bis er zu einem zarten Brei zergangen ist. Dieser Brei wird dann in kleinen Portionen in die kochende Lösung des kohlensauren Kali eingetragen, indem man nach jedem Zusatz mit einem eisernen Spatel umrührt, und bis zum folgenden Zusatz einige Augenblicke wartet, so dass die Flüssigkeit nicht aus dem Kochen kommt. Bei dieser Verfahrungsart tritt der zugesetzte Kalk rasch und vollständig mit der Kohlensäure in Verbindung, und der kohlensaure Kalk nimmt eine dichte und körnige Beschaffenheit an, so dass er sich schnell absetzt und die Flüssigkeit leicht davon getrennt werden kann. Wird dagegen auf einmal viel Kalk hinzugefügt, oder derselbe nicht vorher zu breiförmigem Hydrat gelöscht, so sättigt er sich, vielleicht weil er zum Theil von dem entstandenen kohlensauren Kalk umschlossen wird, nur unvollkommen mit Kohlensäure, man hat daher mehr Kalk nöthig, und die Kalkmasse nimmt überdies eine sehr aufgequollene Beschaffenheit an, so dass die Kalilösung nur schwierig und mit Verlust davon zu trennen ist. Das Kochen der Flüssigkeit mit Zusatz von Kalk, und indem man das verdampfte Wasser nöthigenfalls ersetzt, wird fortgesetzt, bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit beim Vermischen mit einer Säure kein Aufbrausen mehr zeigt, und dadurch die Abwesenheit der Kohlensäure zu erkennen giebt. Bei Anstellung dieses Versuchs ist es am besten, die Probe in einen Ueberschuss der Säure, nicht umgekehrt die Säure in die Alkalilösung zu giefsen, weil im letzteren Fall zu wenig Säure hinzukommen, und dann das noch vorhandene kohlensaure Kali ganz unzersetzt bleiben oder doppelt-kohlensaures Kali bilden könnte, so dass gar keine Kohlensäure ausgetrieben würde. Wenn bei richtig angestellter Probe die Flüssigkeit sich als frei von Kohlensäure ausweist, wird der Kessel vom Feuer entfernt, mit einem Deckel versehen, und zum Absetzen des kohlensauren Kalks kurze Zeit ruhig stehen gelassen, worauf man die Lauge möglichst klar abgiefst oder mittelst ei-

nes Hebers abzieht. Der Rückstand im Kessel wird wieder mit wenig Wasser angerührt, dieses nach dem Absetzen ebenfalls abgegossen, und dieses Auslaugen nach Befinden noch einmal wiederholt, um ihm das Kali möglichst vollständig zu entziehen. Die ganze Flüssigkeit lässt man hierauf in einer verschlossenen Flasche (damit sie nicht wieder Kohlensäure anziehe) ruhig stehen, um sie dann mittelst eines Hebers ganz klar von dem Bodensatz abzuziehen. Statt diese Scheidungsart anzuwenden, kann man auch die Lauge mittelst eines leinenen Spitzbeutels von dem Bodensatz abfiltriren, dies ist indess weniger zweckmäfsig, theils weil die Lauge dabei mehr der Luft ausgesetzt ist und also mehr Kohlensäure anzieht, theils weil sie aus dem Leinen leicht organische Stoffe auflöst und dadurch eine gelbliche Farbe erhält.

Die so dargestellte Kalilauge enthält, selbst wenn reines kohlensaures Kali und destillirtes Wasser genommen wurde, fast immer eine Verunreinigung, nämlich aufgelöstes Kalkhydrat, da bei der Bereitung der Lauge fast unvermeidlich ein Ueberschuss an Kalk hinzugefügt wird. Die Lauge löst indess den Kalk nicht in gröfserer Menge auf, wie bloſses Wasser, und der Gehalt an Kalk ist daher nur gering. Man kann ihn beseitigen, indem man der Lauge tropfenweise eine Auflösung von kohlensaurem Kali hinzufügt, so lange dadurch noch ein Niederschlag (von kohlensaurem Kalk) entsteht, und nach dem Absetzen desselben die Flüssigkeit wieder klar abzieht. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels, welcher schwer zu vermeiden ist, bringt dabei freilich wieder eine Verunreinigung mit kohlensaurem Kali hervor, dieses ist indess, wenn die Lauge an der Luft eingekocht wurde, ohnehin fast unvermeidlich in derselben enthalten, und für die meisten Anwendungen ohne erheblichen Nachtheil. Ist die Lauge zu verdünnt, so bringt man sie wieder in ein blankes eisernes Gefäfs, und kocht sie darin bei raschem Feuer, so dass durch die entwickelten Wasserdämpfe die Kohlensäure der Luft möglichst abgehalten wird, zu der beabsichtigten Stärke ein. Wird das Einkochen so weit fortgesetzt, bis ein Tropfen, den man auf ein kaltes Blech bringt, beim Erkalten erstarrt, und die Masse dann ausgegossen und in Stücke zerbrochen, so erhält man das K a l i c a u s t i c u m s i c c u m der Apotheken, ein Präparat, welches aus Kalihydrat und einer gewissen Menge Wasser besteht, oder vielmehr wohl das Kalihydrat mit 2 At. Wasser ($KO . HO + 2 aq.$, s. u.) enthält. Gefäfse von Glas oder Porcellan sind beim Einkochen nicht zulässig, weil die Lauge aus denselben Kieselsäure (und Thonerde) auflösen, und sich dadurch verunreinigen würde. Um festes Kalihydrat darzustellen, sind auch Gefäfse von Eisen nicht bis zum Ende der Operation gut anwendbar, weil das Eisen sich in Berührung mit schmelzendem Kalihydrat oxydirt, und das fertige Präparat, wenn auch in geringer Menge, Eisen (Eisenoxyd-Kali) enthalten würde. Die Lauge wird für diesen Zweck, nachdem sie in dem Eisengefäfs stark eingekocht wurde, in einen silbernen Tiegel gebracht, und darin weiter erhitzt, bis das Kochen aufhört, und die Masse bei schwachem Glühen des Tiegels ruhig wie ein Oel fliefst und weifse Nebel von verflüchtigtem Kalihydrat zu entwickeln beginnt. Dann wird sie auf eine blanke Eisenplatte ausgegossen, die Masse nach dem Erstarren in kleinere Stücke geschlagen, diese sogleich, bevor sie ganz erkalten, in ein Glasgefäfs gebracht, und letzteres mit einem eingeriebenen und mit Talg bestrichenen Glasstöpsel verschlossen. Enthielt die Lauge kohlensaures Kali, so schwimmt dasselbe beim glühenden Schmelzen des Hydrats ungeschmol-

zen auf der Oberfläche, und muss dann vor dem Ausgiefsen mit einem Spatel abgehoben oder zur Seite gestrichen werden. Zum medicinischen Gebrauch, nämlich als Aetzmittel bei gewissen Wunden, wird das Kalihydrat in cylindrische, aus zwei Hälften zusammengefügte eiserne Formen gegossen, so dass es die Gestalt dünner cylindrischer Stangen annimmt. Diese Form, in welcher es in den Apotheken Kali causticum fusum, Lapis causticus, Aetzstein, genannt wird, ist, abgesehen von der erwähnten Anwendung, in so fern zweckmäfsig, als beim Erstarren in den Formen die Kohlensäure weniger hinzutreten kann, und die dünnen Stangen in Gefäfsen mit enger Mündung aufbewahrt werden können, welche leichter einen dichten Verschluss gestatten.

Nimmt man zur Darstellung des Kalis nicht reines kohlensaures Kali, sondern Potasche im rohen oder gereinigten Zustande, so gehen die Beimengungen derselben, namentlich schwefelsaures Kali und Chlorkalium, mit in die Kalilauge über [1]). Wird diese dann stark eingekocht und erkalten gelassen, so scheidet sich ein Theil der beigemengten Salze als schweres krystallinisches Pulver aus, von welchem die Lauge abgegossen und so um etwas reiner erhalten werden kann. Man kann sie weiter reinigen und aus Potasche sogar ein ziemlich reines Kalihydrat darstellen, wenn man sie, nach dem Verfahren von Berthollet, mit Alkohol behandelt, welcher vorzüglich das Kali auflöst, die Beimengungen dagegen gröfstentheils ungelöst lässt. Die Lauge wird zu diesem Zweck zur Syrupdicke eingekocht, hierauf in einer verschlossenen Flasche mit ⅓ Weingeist tüchtig zusammengeschüttelt, und die Mischung stehen gelassen, bis sie sich in zwei Schichten gesondert hat. Die obere dieser Schichten ist eine Lösung von Kalihydrat in Weingeist, die aufserdem etwas Chlorkalium enthält; die untere ist eine wässerige Lösung von Chlorkalium, schwefelsaurem und kohlensaurem Kali, nebst einer geringen Menge Kalihydrat und darin schwimmendem kohlensauren Kalk etc. Die obere Schicht wird mittelst eines Hebers klar abgezogen, in einer silbernen, mit Helm versehenen Blase durch Destillation von dem gröfseren Theil des Weingeistes befreit, und dann in einer silbernen Schale vollständig zum Hydrat eingekocht, welches dann auf eine Platte oder in Formen gegossen wird. Durch Einwirkung des Alkali auf den Alkohol bildet sich in geringer Menge eine harzähnliche Materie, welche als halb verkohlte Masse auf dem schmelzenden Hydrat schwimmt und vor dem Ausgiefsen entfernt wird. Das so dargestellte Kalihydrat, welches unter dem Namen Potasse à l'Alcool in den Handel kommt, enthält kein schwefelsaures und nur Spuren von kohlensaurem Kali, dessen Säure aus dem Alkohol gebildet wurde; dagegen ist es nicht frei von Chlorkalium und soll aufserdem geringe Mengen von (aus dem Alkohol entstandenem) essigsaurem und ameisensaurem Kali enthalten. — Die Bildung dieser Salze kann durch einige Mal erneueten Zusatz von Wasser zu der eindampfenden alkoholischen Kalilauge leicht vermieden werden.

Da das kohlensaure Kali weniger leicht ganz rein zu erhalten ist, als schwefelsaures Kali, so empfiehlt Schubert, das Kali, wenn es chemisch rein seyn soll, aus diesem Salz darzustellen. Man trägt es

1) Die in der Potasche enthaltene Kieselsäure wird, nach Bucholz, Döbereiner u. A., beim Kochen mit Kalk als unlösliches Doppelsilicat von Kalk und Kali gefällt, geht also nicht in die Lauge über wohl aber, wenn diese kalt bereitet wird.

im fein zerriebenen Zustande in erwärmtes reines Barytwasser, mit welchem es sich sogleich in freies Kali und unlöslichen schwefelsauren Baryt zersetzt. Mit dem Zusatz wird fortgefahren, bis eine abfiltrirte Probe nach dem Neutralisiren mit Salzsäure mit Chlorbaryum einen schwachen Niederschlag giebt, zum Beweise, dass das schwefelsaure Kali in geringem Ueberschuss hinzugekommen ist. Dann lässt man die Flüssigkeit sich klären, und fügt ihr so lange tropfenweise Barytwasser hinzu, bis dieser Ueberschuss zersetzt ist und durch das Barytwasser kein Niederschlag mehr entsteht. Nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlages wird die klare Lauge abgezogen, und in angegebener Art durch Einkochen concentrirt oder auf Kalihydrat verarbeitet. Sollte ein geringer Ueberschuss von Baryt hinzugekommen seyn, so wird derselbe hierbei als kohlensaurer Baryt wieder ausgeschieden, von welchem man die eingekochte Lauge decantirt.

Im reinen wasserfreien Zustande ist das Kali ein fester Körper von grauer Farbe und muschlichem Bruch, bei Rothglühhitze schmelzbar, aber nur in sehr starker Glühhitze zu verdampfen. Mit Wasser zusammengebracht, löst es sich unter heftiger Erhitzung auf, indem es sich mit einem Theil des Wassers verbindet und Kalihydrat bildet, welches von dem übrigen Wasser gelöst wird. Beim Einkochen dieser Lösung entweicht das nicht gebundene Wasser, und wenn dasselbe so lange fortgesetzt wird, bis die Masse ruhig schmilzt und keinen Wasserdampf mehr entwickelt, so ist der Rückstand Kalihydrat, bestehend aus 1 At. oder 83,99 Proc. Kali und 1 At. oder 16,01 Proc. Wasser. Durch Erhitzen kann dieses eine Wasseratom nicht ausgetrieben werden, sondern nur dadurch, dass man das Kali an eine Säure bindet, dass man also das Kalihydrat z. B. mit Borsäure oder Kieselsäure zusammen schmilzt, lässt es sich abscheiden. Das erstarrte Kalihydrat bildet eine weifse, harte und spröde Masse von faserig krystallinischer Structur und 2,1 specif. Gewicht. Bei einer Temperatur, die noch unter der Rothglühhitze liegt, schmilzt es zu einer klaren und farblosen Flüssigkeit, beim Rothglühen verdampft es und bildet weifse, stechend riechende Nebel von wieder verdichtetem Kalihydrat. Von Wasser (schon der Hälfte seines Gewichts) wird es aufserordentlich leicht und unter starker Erhitzung aufgelöst. Dabei zeigt sich zuweilen eine Entwickelung von Gasblasen, die dann aus Sauerstoffgas bestehen, und davon herrühren, dass ein Theil des Kalihydrats bei zu lange fortgesetztem Schmelzen an der Luft in Kaliumsuperoxyd übergegangen war, welches in Berührung mit Wasser sich wieder in Kali und Sauerstoffgas zersetzt. Die Erhitzung rührt davon her, dass das Kalihydrat noch mehr Wasser aufnimmt, und damit ein zweites Hydrat bildet, in welchem das hinzugekommene Wasser als Krystallwasser anzusehen ist. Lässt man die sehr concentrirte Lösung in einem verschlossenen Gefäfse längere Zeit an einem kalten Ort stehen, so scheidet sich dieses Hydrat in Krystallen aus. Es bildet, nach Th. Walter, farblose und durchsichtige, sehr spitze Rhomboeder mit abgestumpften Scheitelkanten, und besteht aus 1 At. Kali und 5 At. Wasser. Im luftleeren Raum über Schwefelsäure verwittert es und verwandelt sich in eine undurchsichtige Masse, die auf 78,6 Th. Kali noch 21,4 Th. Wasser enthält, und danach eine dritte bestimmte Verbindung von Kali mit Wasser $= 2KO.3HO$ zu seyn scheint. Beim Auflösen in Wasser entwickelt das krystallisirte Hydrat keine Wärme, es entsteht vielmehr eine Temperatur-Erniedrigung, und beim Vermischen mit Schnee

erzeugt es starke Kälte. Sowohl das wasserfreie Kali wie die Hydrate ziehen an der Luft rasch Wasser und Kohlensäure an, zerfliefsen und verwandeln sich zuletzt in eine Auflösung von kohlensaurem Kali, müssen daher in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. Bei chemischen Versuchen wird das Kalihydrat häufig angewendet, um aus einem Gasgemisch die Kohlensäure durch Absorption zu entfernen. Für diesen Zweck verdient das krystallisirte Kalihydrat oder das sogenannte Kali causticum siccum den Vorzug vor dem geschmolzenen, weil es die Kohlensäure sehr schnell einsaugt, während letzteres dieselbe aus trockenen Gasgemischen nur langsam absorbirt, und später, wenn es sich mit einer Schicht von kohlensaurem Kali überzogen hat, fast ganz zu wirken aufhört.

Die Kalilauge ist eine farblose, oder durch hineingefallene oder beim Filtriren aus dem Spitzbeutel aufgelöste organische Stoffe oft gelblich oder bräunlich gefärbte Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction. Sie hat ein gröfseres specif. Gewicht und höheren Siedepunkt als Wasser, und im concentrirten Zustande eine ölartige Consistenz. Um aus dem specif. Gewicht ihren Gehalt an Kali ableiten zu können, haben Dalton und Tünnermann die nachstehenden Tabellen geliefert, in denen für verschiedene Gehalte an Kali die zugehörigen specif. Gewichte und in der Tabelle von Dalton zugleich die Siedepunkte angegeben sind [1]):

Gehalt des wässerigen Kalis an trockenem Kali.

Dalton.			Tünnermann, bei 15°.			
Sp. Gw.	Kaliproc.	Siedp.	Sp. Gw.	Kaliproc.	Sp. Gw.	Kaliproc.
2,40	39,9	129,5°	1,3300	28,290	1,1437	14,145
2,20	36,8	123,9	1,3131	27,158	1,1308	13,013
1,42	34,4	118,3	1,2966	26,027	1,1182	11,882
1,39	32,4	115,5	1,2805	24,895	1,1059	10,730
1,36	29,4	112,2	1,2648	23,764	1,0938	9,619
1,33	26,3	109,4	1,2493	22,632	1,0819	8,487
1,28	23,4	106,6	1,2342	21,500	1,0703	7,355
1,23	19,5	104,4	1,2268	20,935	1,0589	6,224
1,19	16,2	103,3	1,2122	19,803	1,0478	5,002
1,15	13,0	101,7	1,1979	18,671	1,0369	3,961
1,11	9,5	101,1	1,1839	17,540	1,0260	2,829
1,06	4,7	100,5	1,1702	16,408	1,0153	1,697
			1,1568	15,277	1,0050	0,565

Da die Kalilauge aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht, und Korkstöpsel von ihr zersetzt und theilweise aufgelöst werden, so muss sie in Flaschen mit eingeschliffenen Glasstöpseln, die man zum besseren Verschluss mit Talg bestreichen kann, verwahrt werden. Bei dieser Aufbewahrung erleidet sie leicht noch eine andere Verunreinigung, nämlich durch Kieselsäure (und Thonerde), die sie aus dem Glase auflöst. Aus einer so verunreinigten Kalilauge setzen sich dann mit der Zeit häutige Massen ab, die sich beim Umschütteln von dem Glase ablösen und in Form von Blättchen, die oft Krystallblättchen ähnlich sehen, in der Flüssigkeit herumschwimmen; diese Massen scheinen aus einem Doppelsilicat von Thonerde und Kalk (wahrscheinlich aus dem Kalkgehalte der Kalilauge stammend), vielleicht auch mit einem Gehalt an Kali, zu bestehen.

[1]) Die Angaben dieser Tabellen beziehen sich ohne Zweifel nur auf eine Lösung von reinem Kali, sind daher, wenn die Kalilauge viel schwefelsaures Kali oder Chlorkalium enthält, nicht anwendbar.

Wenn das Glas durch die Lauge zersetzt wird, was übrigens bei verschiedenen Glassorten ungleich schnell erfolgt, so bilden sich auf der inneren Wand gewöhnlich viele feine Risse, und nach dem Ausgiefsen der Lauge findet man dieselbe matt geworden. Die glatte Flaschenwand wird von der Lauge weniger leicht angegriffen, wie die innere Fläche der Mündung zwischen Stöpsel und Hals, weil das Glas hier matt geschliffen ist. Daher geschieht es gewöhnlich, dass, wenn etwas von der Lauge in der Müudung hängen bleibt, durch das entstandene kieselsaure Kali der Stöpsel fest gekittet wird, so dass er nicht wieder herausgenommen werden kann, und man, um die Lauge benutzen zu können, den Hals abschlagen muss. Am besten ist es daher, die Lauge gar nicht auszugiefsen, sondern so viel wie man gebraucht, jedesmal mit einer Pipette herauszuheben, wodurch dann zugleich eine Verunreinigung durch aufgelösten Talg, wenn nämlich der Stöpsel mit Talg bestrichen wurde, vermieden wird.

In chemischer Beziehung ist das Kali vorzüglich ausgezeichnet durch seine grofse Verwandtschaft zu den Säuren, worin es im Allgemeinen alle anderen Basen übertrifft, weshalb diese durch Kali aus ihren Verbindungen frei gemacht, und, wenn sie unlöslich sind, niedergeschlagen werden. Nicht minder ausgezeichnet ist es durch seine Wirkung auf organische Stoffe. Die meisten derselben, sowohl pflanzlichen wie thierischen Ursprungs, letztere aber im Allgemeinen noch leichter wie die ersteren, werden schon von verdünnter Kalilauge aufgelöst, indem sie dem starken Alkali gegenüber die Rolle einer Säure spielen, und die concentrirte und heifse Kalilauge ist im Stande, fast alle organischen Stoffe aufzulösen, wobei sich diese dann meist in mannigfacher Art zersetzen, um unter der prädisponirenden Wirkung des Alkali in andere Materien von mehr säureähnlicher Natur überzugehen. Bei dieser Zersetzung und Auflösung bilden sich oft Ammoniak und andere flüchtige Producte. Von einem solchen Product, aus zufällig in die Lauge gerathenen organischen Stoffen herstammend, scheint auch der eigenthümliche, sogenannte laugenhafte Geruch herzurühren, den man gewöhnlich an der Kalilauge bemerkt, namentlich wenn dieselbe erwärmt wird. Vermöge dieser Wirkungsweise ist das Kali eine höchst ätzende oder kaustische Substanz, d. h. es löst die Haut auf und verursacht eine Wunde, wenn man es in concentrirter Lösung auf die Zunge oder eine andere Stelle des Körpers bringt; im mehr verdünnten Zustande macht es die Haut zusammenschrumpfen und bewirkt ein eigenthümliches Gefühl von Schlüpfrigkeit und auf der Zunge einen scharfen brennenden Geschmack. Auf dieser Wirkungsweise beruht auch die Anwendung, die das Kali, wie die Alkalien überhaupt, vorzüglich charakterisirt, nämlich seine Benutzung (in der Form von Aetzlauge, Aschenlauge, Potasche, Seife) zur Reinigung der Gewebe, oder überhaupt der zur Bekleidung dienenden Faserstoffe, von anhängendem Schmutz, insofern nämlich derselbe hauptsächlich aus organischen Stoffen besteht oder durch solche an den Zeugen fest geklebt ist. Das Kalihydrat ist vermöge der prädisponirenden Wirkung des Kalis unter Umständen eines der kräftigsten Oxydationsmittel. Schmilzt man es mit einem Stoff zusammen, welcher sich oxydiren und ein säureartiges Oxyd bilden kann, so wird das Hydratwasser zersetzt, und dieser Stoff unter Entwickelung von Wasserstoffgas oxydirt, um dann als Oxyd mit dem Kali in Verbindung zu treten. Aus organischen Stoffen entstehen auf diese Weise Kohlensäure

und Wasser (und aus den stickstoffhaltigen zugleich Ammoniak) oder, bei geringerer Hitze, Oxalsäure, Essigsäure und mannigfache andere Producte. *Schn.*

Kali causticum s. Kali.

Kalialaun s. Alaun.

Kalihydrat s. Kali.

Kalilauge s. Kali.

Kalisalpeter s. salpetersaurer Kali.

Kaliseife s. Seife.

Kalitinctur, *tinctura kalina*, nennt man in der Pharmacie eine Auflösung von Kalihydrat in Weingeist. Frisch bereitet ist eine solche Auflösung farblos, aber mit der Zeit bilden sich darin unter dem prädisponirenden Einflusse der starken Basis und unter Zutritt des Sauerstoffs der Luft aus den Bestandtheilen des Weingeistes andere Stoffe, wie Aldehydharz, Essigsäure und Ameisensäure, und die Flüssigkeit nimmt dann eine mehr und mehr bräunliche Farbe an. Nach älteren Vorschriften wird sie absichtlich durch Digeriren von Kalihydrat mit Weingeist (z. B. aus 1 Th. trockenem Aetzkali und 6 Th. höchst rectificirten Weingeist) in der Wärme dargestellt, um die Farbe sogleich entstehen zu lassen. *Schn.*

Kalium, *Potassium*, Kalimetall. Einfacher metallischer, zu den sogenannten Leichtmetallen gehörender Körper. Zeichen: K. Atomgewicht: 489,92.

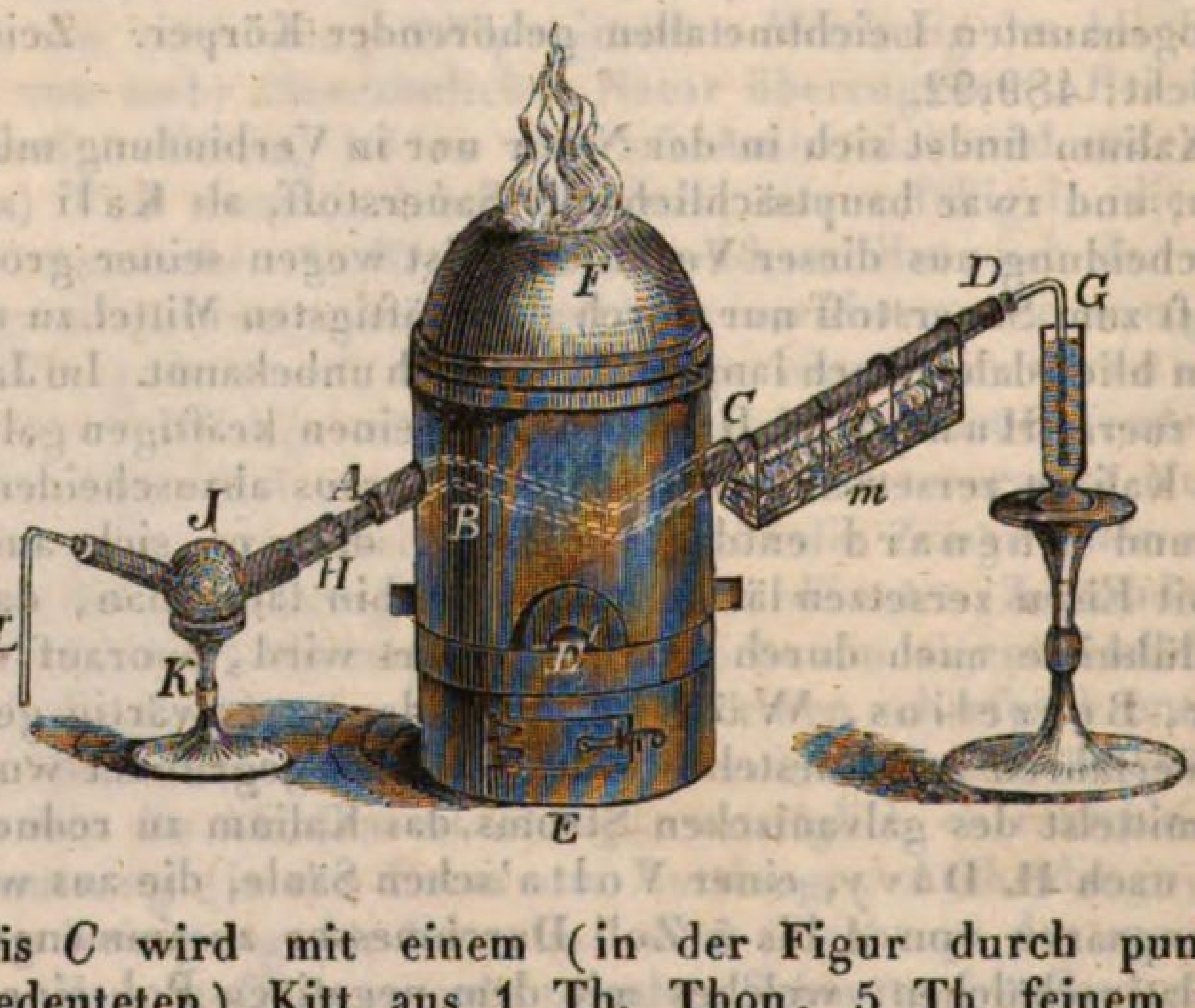
Das Kalium findet sich in der Natur nur in Verbindung mit anderen Elementen, und zwar hauptsächlich mit Sauerstoff, als Kali (s. d. Art.). Seine Abscheidung aus dieser Verbindung ist wegen seiner grofsen Verwandtschaft zum Sauerstoff nur durch die kräftigsten Mittel zu erreichen. Das Kalium blieb daher auch lange Zeit gänzlich unbekannt. Im Jahre 1807 gelang es zuerst Humphry Davy, durch einen kräftigen galvanischen Strom das Kali zu zersetzen und das Metall daraus abzuscheiden. Gay-Lussac und Thénard entdeckten dann, dass es sich auch durch Glühen mit Eisen zersetzen lässt, und weiterhin fand man, dass es bei starker Glühhitze auch durch Kohle reducirt wird, worauf dann von Brunner, Berzelius, Wöhler u. A. das gegenwärtig gewöhnlich benutzte Verfahren zur Darstellung des Kaliums gegründet wurde.

Um mittelst des galvanischen Stroms das Kalium zu reduciren, bedarf man, nach H. Davy, einer Volta'schen Säule, die aus wenigstens 150 Plattenpaaren von 4 bis 5 Zoll Durchmesser zusammengestellt ist. Auf ein Platinschälchen, welches mit dem negativen Pol einer solchen Säule in Verbindung steht, bringt man zu diesem Zweck etwas Kalihydrat, befeuchtet dasselbe mit wenigem Wasser und setzt es andererseits mit einem Platindraht in Berührung, welcher von dem positiven Pol ausgeht. Sobald die Kette dadurch geschlossen ist, fängt das Kalihydrat an zu schmelzen, am positiven Draht entwickelt sich Sauerstoffgas, und an der Platinschale bilden sich viele kleine glänzende Metallkügelchen, welche reducirtes Kalium sind. Diese verbrennen zum Theil wieder zu Kali; man kann indess, indem man sie, in dem Maafse wie

sie sich bilden, schnell entfernt und in Steinöl bringt, einen Theil davon unverändert aufsammeln. Die Reduction des Kaliums erfolgt schon mit einer viel schwächeren Säule (nach Berzelius schon mit einer solchen, die aus 20 Plattenpaaren von $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser besteht), wenn man Quecksilber als negativen Pol anwendet, weil dieses dann durch sein Bestreben, mit dem Kalium ein Amalgam zu bilden, die Reduction begünstigt. Man bringt für diesen Zweck in ein beliebiges Glasgefäfs etwas Quecksilber, und auf dasselbe eine Schicht concentrirter Kalilauge, in welche überdies noch einige Stücke Kalihydrat eingelegt werden. Das Quecksilber wird durch einen Draht, welcher durch die Wand des Gefäfses hindurch geht, mit dem negativen Pol der Säule in Verbindung gesetzt, während ein vom positiven Pol kommender Gold- oder Platindraht in die Kalilauge getaucht wird. Das Kali wird dann allmälig zersetzt und das ausgeschiedene Kalium tritt mit dem Quecksilber in Verbindung. Letzteres wird dadurch mehr und mehr dickflüssig, und zeigt in seiner Masse die Bildung kleiner anscheinend kubischer Krystalle, die festes Kaliumamalgam sind. Das so entstandene Amalgam enthält indess, selbst wenn es fest ist, nur ungefähr $1\frac{1}{2}$ Proc. Kalium.

Um das Kalium durch Eisen zu reduciren, verfährt man nach Gay-Lussac und Thénard auf folgende Weise: Ein an beiden Enden offner und inwendig vorher wohl gereinigter Flintenlauf wird an zwei Stellen in einem stumpfen Winkel gebogen, so dass er die Gestalt *ABCD* annimmt, wo *CD* das dickere Ende bezeichnet. Das Stück

Fig. 7.



von *B* bis *C* wird mit einem (in der Figur durch punktirte Linien angedeuteten) Kitt aus 1 Th. Thon, 5 Th. feinem Sand und etwas Pferdemist bestrichen, den man abtrocknen lässt, worauf man die entstandenen Risse wieder mit demselben Kitt ausfüllt und den Beschlag zuletzt in der Wärme ganz austrocknet. Man füllt hierauf den mittleren Theil des Flintenlaufs mit Eisendrehspänen oder mit dünnem Eisendraht und legt ihn dann in einen Ofen *EF*, so dass die Enden aus der Ofenwand hervorstehen und der Lauf in derselben durch Steinstücke und Kitt in angemessener Art befestigt ist. Das obere Ende *CD* wird nun seiner ganzen Länge nach mit Stücken von Kalihydrat ange-

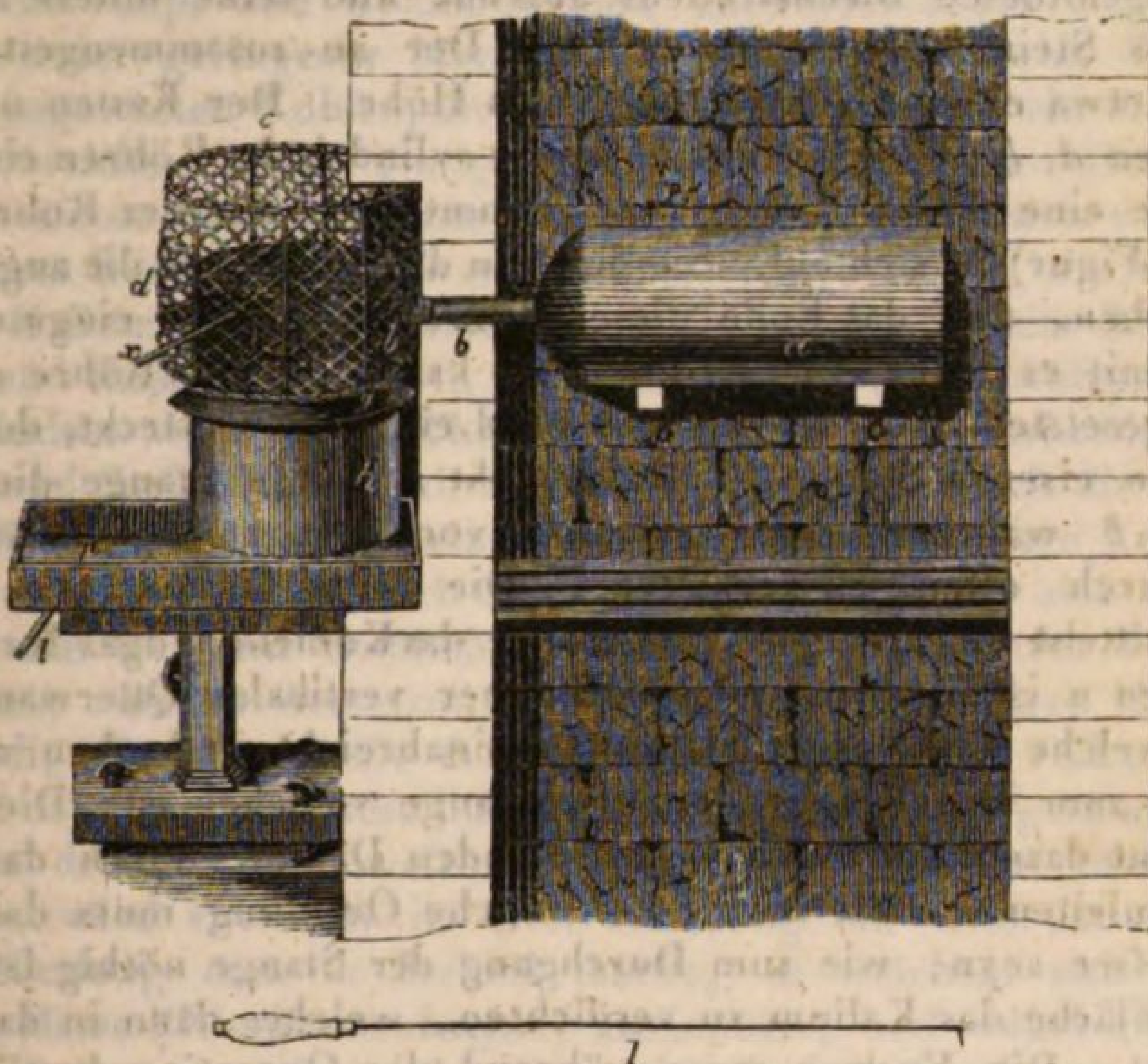
füllt, und in die Mündung *D* mittelst eines Korks ein abwärts gebogenes Glasrohr eingesetzt, dessen anderes Ende in ein Gefäfs mit Quecksilber taucht. Das untere Ende steckt man in einen kupfernen cylindrischen oder etwas konischen Vorstofs *H*, dessen anderes Ende in die auf dem Untersatz *K* ruhende kupferne Vorlage *I* eingefügt wird. Diese beiden Stücke müssen gut in einander geschmirgelt und ebenso das Ende des Flintenlaufs gut abgeschliffen seyn, so dass die Theile unter sich gasdicht verbunden werden können. In die äufsere Mündung der Vorlage wird ein abwärts gebogenes Glasrohr *L* eingefügt. Nachdem alles so vorgerichtet worden, wird der im Ofen liegende Theil des Flintenlaufs durch Kohle, mit welchen man den Ofen anfüllt, bis zum vollen Weifsglühen erhitzt. Der Ofen muss zu diesem Zweck mit einem Blasebalg in Verbindung stehen, von welchem die Düse bei *E'* an einer oder an zwei gegenüber liegenden Seiten in den Ofen eintritt. Der Theil *C* des Flintenlaufs wird dabei mit nassen Tüchern umgeben, um zu verhindern, dass das Kalihydrat zum Schmelzen kommt und zwischen das Eisen fliefst, bevor dasselbe die Weifsglühhitze erreicht hat. Wenn letzteres der Fall ist, nimmt man die Tücher weg und beginnt nun absichtlich das Kalihydrat zu schmelzen, so dass es in den im Ofen liegenden Theil des Flintenlaufs hinabfliefst. An dem Stück *CD* ist dazu in einem Abstande von etwa einem Zoll ein halbcylindrisch gebogenes Drahtgitter *M* aufgehängt, in welches man glühende Kohlen legt, womit man allmälig von unten nach oben fortschreitet. Das heruntergeschmolzene Kalihydrat wird nun in Berührung mit dem weifsglühenden Eisen zersetzt; letzteres verbindet sich mit dem Sauerstoff sowohl des Kalis wie des Hydratwassers und es entwickeln sich Kaliumdampf und Wasserstoffgas, von denen ersterer in dem Ende des Flintenlaufs und in dem Vorstofs sich verdichtet und in die Vorlage hinabfliefst, während letzteres durch das Rohr *L* entweicht. Wegen der Zersetzung des Wassers ist es wichtig, ein Kalihydrat anzuwenden, welches nicht mehr als das eine Wasseratom enthält, weil bei Gegenwart einer gröfsern Wassermenge das Eisen nur das Wasser zersetzen und das Kali unzersetzt bleiben würde. Die gehörige Leitung der Operation besteht nun darin, dass man das Kalihydrat allmälig, in dem Maafse, wie der vorausgegangene Antheil zersetzt ist, herunterschmilzt, so dass das Kalium Zeit hat, sich in der Vorlage zu verdichten. Ist das aus der Röhre *L* tretende Gas sehr rauchig oder fängt es an zu brennen, so ist dies ein Zeichen, dass es viel Kaliumdampf mitführt und die Operation zu schnell geht. Lässt die Gasentwickelung dagegen nach, was man leicht erkennt, indem man die Mündung von *L* in Steinöl taucht, so ist das geschmolzene Kalihydrat zersetzt und es muss wieder ein neuer Antheil heruntergeschmolzen werden. Zuweilen geschieht es, dass die Gasentwickelung durch *L* aufhört, dagegen durch das Rohr *G* Gas entwickelt wird. In diesem Fall hat sich der untere Theil des Flintenlaufs durch erstarrtes Kalihydrat, welches in Folge zu geringer Hitze unzersetzt durch das Eisen hindurch geflossen ist, verstopft, und die Röhre *G* hat eben den Zweck, in einem solchen Fall dem Gase einen Ausweg zu gestatten. Man umgiebt dann den unteren Theil des Flintenlaufs mit glühenden Kohlen und sucht dadurch das Kalihydrat wieder herauszuschmelzen. Hört dagegen die Gasentwickelung durch beide Röhren auf, während noch Kalihydrat vorhanden ist, so ist dies ein Zeichen, dass der Thonbeschlag abgesprungen und der Flintenlauf geschmolzen

ist und ein Loch bekommen hat, in welchem Fall dann die Operation unterbrochen werden muss. Ist endlich bei normalem Gange der Operation alles Kalihydrat aus dem Stück *CD* heruntergeschmolzen, so ist die Operation beendet. Man entfernt dann die Röhren *G* und *L*, verschliefst die Oeffnung *D*, sowie die Mündung der Vorlage mit einem Kork, nimmt den Flintenlauf aus dem Feuer und lässt den ganzen Apparat erkalten, worauf man ihn auseinander nimmt und das Kalium mittelst eines in Steinöl getauchten Eisenstabes aus dem Vorstofs und der Vorlage herauskratzt. Bei gut gelungener Operation erhält man, nach Gay-Lussac und Thénard, aus 120 Grm. Kalihydrat etwa 18 Grm. Kalium, was fast $\frac{1}{4}$ von dem ganzen Gehalt ausmacht. Das übrige Kalium geht theils wegen unvollständiger Condensation, Undichtheit des Apparats etc. verloren, theils bleibt es im oxydirten Zustande in dem Flintenlauf zurück. Bei der Zersetzung des Kalis durch Eisen bildet sich nämlich eine eigenthümliche Verbindung von einem Oxyd des Kaliums mit oxydirtem Eisen, und es scheint, dass dadurch die Reduction wesentlich bedingt oder begünstigt wird. Diese Verbindung bleibt in dem Flintenlauf zurück und lässt sich nur schwierig aus demselben herauskratzen; sie wird von Wasser wenig oder gar nicht angegriffen und ist hinsichtlich ihrer Natur nicht näher bekannt. Berzelius hält es für wahrscheinlich, dass sie aus Kaliumsuboxyd und einem Suboxyd des Eisens besteht.

Die Reduction durch Eisen hat fast nur noch theoretisches und historisches Interesse, und wird gegenwärtig wenig oder gar nicht mehr angewendet. Das gewöhnliche Verfahren bildet vielmehr die Reduction durch Kohle; letzteres hat den Vortheil, dass es wohlfeiler ist, eine geringere Hitze erfordert und auch eine gröfsere Menge Kalium auf ein Mal darzustellen gestattet. Die gröfsere Wohlfeilheit beruht hauptsächlich darauf, dass man bei diesem Verfahren, nach Brunner's Entdeckung, statt Kalihydrat kohlensaures Kali nehmen kann, indem dieses beim Glühen mit Kohle in Kalium und Kohlenoxydgas zersetzt wird. Um die Kohle mit dem kohlensauren Kali recht innig gemengt zu erhalten, nimmt man verkohlten Weinstein, mischt denselben aber, damit die Masse beim Glühen nicht so flüssig wird, und auch sicher ein Ueberschuss von Kohle vorhanden ist, überdies noch mit Pulver von Holzkohle. Zum Erhitzen dieses Gemenges bedient man sich, nach Wöhler's Vorgange, einer Flasche von Schmiedeeisen, von der Art, wie sie zur Versendung des Quecksilbers dient. Eine solche Flasche enthält in ihrem Innern, wahrscheinlich in den Schweifsfugen zurückgehalten, gewöhnlich noch eine gewisse Menge Quecksilber, welches durch mechanische Mittel nicht herauszubringen ist. Um sie davon zu befreien, muss sie vor der Anwendung ausgeglüht, und während des Glühens mittelst eines Blasebalgs Luft hineingeblasen werden, um den Quecksilberdampf herauszutreiben. Auch muss man sich zuvor durch starkes Einblasen davon versichern, dass sie überall gasdicht schliefst. In die Mündung einer solchen Flasche wird ein höchstens 5 Zoll langes eisernes Rohr mit seinem Ende dicht schliefsend eingesetzt, indem man dasselbe entweder mit einem Schraubengewinde versieht und es in den ebenfalls mit einem Schraubengewinde versehenen Hals der Flasche einschraubt, oder indem man den Hals der Flasche ausschleifen lässt und dann das abgeschliffene und gut passend eingeschmirgelte Ende des Rohrs in denselben einsetzt, nöthigenfalls auch die Fuge mit Thon verstreicht. Die Flasche *a* wird in horizontaler

Lage, wie der untenstehende Holzschnitt zeigt, in einen Windofen eingesetzt, so dass das in ihre Mündung eingesetzte Rohr *b* aus der

Fig. 8.



Vorderwand des Ofens hervorsteht. Sie ruht auf zwei quer durch den Ofen gehenden eisernen Stangen. Es ist gut, sie möglichst fest zu legen, so dass sie während der Operation nicht so leicht aus ihrer Lage gebracht wird. Zum Einsetzen der Flasche hat die Vorderwand des Ofens eine Oeffnung, welche nachher zugesetzt wird, so dass das Rohr *b* durch eine von diesen Steinen umschlossene Oeffnung hindurch geht. Dieses Rohr muss so kurz als möglich seyn, weil es sich während der Operation leicht verstopft. Die Mündung der Flasche muss daher bis dicht an die Vorderwand des Ofens reichen, und die zwei Steine, welche hier diese Wand bilden, müssen möglichst dünn seyn. Das Rohr *C* lässt man nur so weit aus der Ofenwand vorstehen, dass es gut in die Mündung der Vorlage eingesetzt werden kann. Der Ofen muss einen starken Zug haben, so dass die Flasche darin bis zum Weifsglühen erhitzt werden kann. Er muss daher mit einem hohen Schornstein in Verbindung stehen, und der Raum unter dem Rost communicirt am besten mit einem Keller oder einem anderen kalten Raum, so dass von diesem aus die Luft in den Ofen strömt. Zur Verdichtung der Kaliumdämpfe dient eine vor dem Ofen aufgestellte, aus Kupfer- oder Eisenblech verfertigte Vorlage, welche in der Einrichtung, wie sie Berzelius ihr gegeben hat, in der kleineren Figur besonders abgebildet ist. Sie besteht aus zwei Theilen *n* und *gk*, welche beide die Gestalt cylindrischer Kästen haben und in der Figur vertikal durchschnitten erscheinen. Der Kasten *gk* ist oben offen und etwas weiter wie der Kasten *n*, so dass sich dieser, welcher keinen Boden hat, knapp in

Fig. 9.



den erstern einsetzen lässt. Beim Gebrauch wird der untere Kasten bis etwa zur Hälfte mit Steinöl gefüllt und dann der Kasten *n* in denselben hineingestellt, so dass er auf dem Rande desselben mittelst eines schräg angelötheten Blechstreifens aufruht und seine untere Mündung durch das Steinöl abgeschlossen ist. Der so zusammengestellte Apparat hat etwa einen bis anderthalb Fuſs Höhe. Der Kasten *n* hat drei Oeffnungen *d*, *b* und *x*, in welche kurze cylindrische Röhren eingelöthet sind. Die eine dieser Röhren, *b*, nimmt das Ende des Rohrs *b* (der gröſseren Figur) in sich auf. Sie muss zu diesem Zweck die angemessene Weite haben, und das Ende dieses Rohrs in ihr gut eingeschmirgelt seyn, damit es dicht eingesetzt werden kann. In die Röhre *d* an der entgegengesetzten Seite des Kastens wird ein Kork gesteckt, durch welchen eine eiserne Stange hindurch geht. Diese Stange dient dazu, das Rohr *b* während der Operation von Zeit zu Zeit auszubohren und dadurch offen zu erhalten. Die dritte Oeffnung *x* hat den Zweck, mittelst einer eingesetzten Röhre das Kohlenoxydgas fortzuleiten. Der Kasten *n* ist überdies noch mit einer vertikalen Querwand *c* versehen, welche nicht ganz bis unten hinabreicht und oben mit einer Oeffnung zum Durchgange der Eisenstange versehen ist. Diese Querwand dient dazu, die durch *b* eintretenden Dämpfe durch das Steinöl hindurchzuleiten — die in ihr befindliche Oeffnung muss daher auch nicht gröſser seyn, wie zum Durchgang der Stange nöthig ist — und an ihrer Fläche das Kalium zu verdichten, welches dann in das Steinöl hinabflieſst. Die Vorlage muss während der Operation beständig abgekühlt werden, weil das Steinöl sich sonst allmälig bis zum Kochen erhitzt und viel Kalium nicht condensirt entweicht. Man umgiebt den oberen Kasten zu diesem Zweck mit Schnee oder Eis, indem man das Herunterfallen desselben durch ein Drahtnetz *cd*, welches den oberen Kasten in einigem Abstand umschlieſst, verhindert. Das Wasser, welches aus dem Schnee oder Eis durch das Schmelzen entsteht, flieſst über den Blechstreifen *g* in den Untersatz, auf welchem die Vorlage steht, um von hier durch das Rohr *l* abzuflieſsen. Es ist wichtig, dass nichts davon in die Vorlage gelangt, weil dadurch eine Entzündung des Kaliums und eine gefährliche Explosion entstehen würde. Der Untersatz kann höher und niedriger geschraubt und dadurch die Vorlage leicht in der richtigen Höhe aufgestellt werden.

Um nun mit diesem Apparat das Kalium darzustellen, verkohlt man in einem Tiegel rohen Weinstein, mischt die verkohlte Masse in einem erwärmten Mörser mit gröblich gepulverter Holzkohle (etwa $^1/_{10}$ vom Gewichte des angewandten Weinsteins) und bringt das Gemenge in die als Retorte dienende Flasche, so dass sie etwa zum dritten Theil davon gefüllt wird. Die Retorte wird dann mit dem Einsatzrohr versehen und in den Ofen eingelegt, worauf man die Fugen an der Eingangsöffnung mit Thon verstreicht. Der Ofen wird dann mit Kohlen beschickt und die Retorte bis zum vollen Glühen erhitzt. Dabei entweicht aus ihrem Inhalt zunächst die Feuchtigkeit, welche die Masse aus der Luft angezogen hatte; dann fängt Kohlenoxydgas an sich zu entwickeln, und weiterhin, wenn die Retorte Weiſsglühhitze erlangt hat, erscheint ein dicker, abwechselnd weiſs, grau oder fast schwarz aussehender Dampf, welcher sich anzünden lässt, und mit einer weiſsen leuchtenden Flamme verbrennt, durch welche hineingehaltene kalte Körper mit Kali beschlagen werden. In demselben Zeitpunkt oder kurz

nachher sieht man den innern Raum der Retorte sich mit einem grünen Gas erfüllen, welches Kaliumdampf ist; dann ist es Zeit, die Vorlage anzulegen, worauf die Destillation ihren Anfang nimmt. Aufser dem Kaliumdampf und Kohlenoxydgas entweicht dabei nun noch in gröfserer oder geringerer Menge, die hauptsächlich von der Quantität des zugesetzten Kohlenpulvers abzuhängen scheint, ein drittes Product, in welches immer ein grofser Theil des Kaliums übergeht, so dass bei weitem nicht die ganze Menge desselben gewonnen wird. Dieses Product bildet eine schwarze pulverförmige Masse, die sich theils mit dem Kalium in dem Steinöl ansammelt, theils in dem Rohr *b* sich ansetzt, und dasselbe verstopft, wenn dies nicht durch häufiges Ausbohren verhindert wird. Ein Theil dieser Masse wird aufserdem neben Kalium- und Steinöldampf mit dem Kohlenoxydgas durch die Oeffnung *x* fortgeführt und giebt demselben das Ansehen eines grauen Nebels, und die Eigenschaft, wenn es noch heifs an die Luft kommt, sich von selbst zu entzünden und mit röthlicher oder weifser leuchtender Flamme zu verbrennen. Durch Zersetzung mit Wasser liefert diese Masse zwei merkwürdige Producte, die Rhodizonsäure und Krokonsäure, und kann daher behufs Darstellung dieser Säuren mit aufgesammelt werden. Um den Antheil, welcher durch die Oeffnung *x* entweicht, zu gewinnen, wird entweder in diese Oeffnung ein Glasrohr eingesetzt, dessen Mündung man in Steinöl taucht, in welchem sich dann die schwarze Masse (Rhodizonsubstanz) ansammelt, und wobei man an der Gasentwickelung den Gang der Operation beurtheilen kann, oder man setzt in die Oeffnung eine mehrere Fufs lange Röhre und leitet das Ende derselben in eine Flasche, wobei dann die Rhodizonsubstanz sich als ein graues Pulver in beiden gröfstentheils verdichtet und das Kohlenoxydgas in die Luft entweicht, noch rauchig und eigenthümlich riechend durch Steinöldampf und mitgeführte Rhodizonsubstanz, aber hinreichend abgekühlt, um sich nicht mehr zu entzünden. Die Röhre und Flasche nimmt man am besten aus Eisen oder Kupfer, weil die Rhodizonsubstanz durch Hinzutreten feuchter Luft oder durch andere unbekannte Umstände oft mit grofser Heftigkeit explodirt und Glasgefäfse leicht dadurch zerschmettert werden. Die chemische Beschaffenheit der Rhodizonsubstanz ist nur unvollkommen bekannt (vergl. d. Art. Rhodizonsäure), ihre Bildung scheint aber im Wesentlichen dadurch zu erfolgen, dass an den Stellen, wo die Temperatur die Glühhitze nicht erreicht, also vorzüglich in dem Rohr *b* und in der Vorlage über dem Steinöl, das Kohlenoxydgas von dem Kalium condensirt wird und beide zu dieser schwarzen Masse zusammentreten, die wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Verbindungen ist. Um die Verstopfung des Rohrs *b* möglichst zu verhindern, ist es daher gut, dasselbe nicht nur möglichst kurz und weit zu nehmen, sondern auch dafür zu sorgen, dass es durch die aus dem Ofen fortgeleitete Wärme bis an die Mündung der Vorlage ins Glühen kommt, weil dann weniger von der Rhodizonsubstanz in diesem Rohr erzeugt wird. Nach Mitscherlich ersetzt man zu diesem Zweck die Steine, durch welche das Rohr aus dem Ofen austritt, durch eine eiserne, mit einer Oeffnung für den Durchgang des Rohrs versehene Platte. Die Gefahr einer Verstopfung kann indess dadurch allein nicht ganz beseitigt werden, diese tritt vielmehr unfehlbar ein, wenn man nicht während der Operation von Zeit zu Zeit eine Stange in den Hals der Retorte vorschiebt, und denselben durch eine dre-

hende und zugleich hin und her gehende Bewegung von der darin abgesetzten Masse reinigt. Die Stange kann zu diesem Zweck an ihrem Ende meifselförmig platt geschlagen und umgebogen und an dem aus der Vorlage heraustretenden Ende mit einem hölzernen Griff versehen sein, wie die obige Figur 8 in *l* zeigt. Durch einen eingefeilten Strich hat man sich vorher gemerkt, wie weit man sie in die Vorlage vorschieben muss, damit ihr Ende etwas in den Bauch der Retorte hineinreiche. Das Bohren muss vorgenommen werden, so oft man aus der langsameren Gasentwickelung auf eine anfangende Verstopfung schliefsen darf. Am besten ist es, darin überhaupt keine längere Unterbrechung eintreten zu lassen, weil nach einer solchen die harte und fest ansitzende Masse nur mit grofser Anstrengung wieder aus dem Rohr herauszubringen ist, und, wenn dies endlich gelingt, diese Masse durch die comprimirten Gase oft mit Gewalt aus der Oeffnung *a* herausgeschleudert wird und, indem sie sich beim Austritt entzündet, gleichsam wie ein Schuss durch die Luft fährt. Der Bohrende muss auch, um von einem solchen Schuss nicht getroffen zu werden, sich nicht in die Richtung des Rohrs, sondern etwas zur Seite stellen. Bei aller Aufmerksamkeit tritt es dennoch häufig ein, dass das Rohr sich verstopft und durch Bohren nicht wieder geöffnet werden kann. In diesem Fall muss man das Feuer entfernen, indem man die Stäbe, welche den Rost bilden, herauszieht, so dass die Kohlen in den Aschenraum hinabfallen. Die Vorlage wird darauf schnell abgezogen und ihre Mündung mit einem Kork verschlossen, die Retorte aus dem Ofen gezogen und erkalten gelassen. Nach dem Erkalten nimmt man das Rohr *b* von dem Retortenhals ab, giefst Steinöl hinein und bohrt die verstopfende Masse heraus, worauf der Apparat wieder zusammengestellt und die Operation von Neuem begonnen wird. Wenn endlich die Gasentwickelung aufhört, ohne dass das Rohr verstopft oder die Retorte geschmolzen ist, so ist die Operation beendet. Gewöhnlich dauert sie, wenn sie nicht durch einen solchen Unfall unterbrochen wird, 3 bis 4 Stunden. Die Vorlage wird dann von dem Rohr *b* abgezogen, nach Verschluss ihrer Mündung mit einem Kork kurze Zeit stehen gelassen, damit sie sich abkühlt, hierauf auseinander genommen, und die an den Wänden aufserhalb des Steinöls anhängende Kaliummasse schnell mit Steinöl befeuchtet und abgekratzt, so dass sie unter das Steinöl kommt. Sollte letzteres sich dabei entzünden, so löscht man die Flamme durch ein aufgelegtes Brett. Zuweilen treten auch bei dem Auseinandernehmen der Vorlage oder dem Abkratzen des Kaliums heftige Explosionen ein, durch welche die Masse aus dem Apparat geschleudert und umhergeworfen wird. Nach Pleischl geschieht dies indess nur dann, wenn man die Vorlage lose verschlossen oder ganz offen längere Zeit stehen liefs, dagegen nicht, wenn man die Masse bald nach beendigter Operation weiter verarbeitet. Es scheint darnach, dass diese Explosionen durch den allmäligen Zutritt der feuchten Luft bedingt werden. In dem Steinöl der Vorlage findet man das Kalium in gröfseren und kleineren Kugeln und rundlichen Massen angesammelt, gemengt mit Rhodizonsubstanz, die theils pulverig ist, theils feste Massen bildet, welche durch das Ausbohren des Rohrs entstanden sind und viel Kalium beigemengt enthalten. Das Kalium wird mittelst einer Zange herausgenommen, durch Abschlämmen mit Steinöl von der noch anhängenden pulvrigen Masse befreit und in einer Flasche unter Steinöl aufbewahrt.

Die Rhodizonsubstanz und die etwa noch aus dem eisernen Rohr ausgebohrte Masse wird entweder auf gleich anzugebende Art destillirt und dadurch noch ein Antheil Kalium gewonnen, oder man benutzt dieselbe zur Darstellung der Rhodizon- oder Krokonsäure. Das ausgelesene Kalium ist zwar für manche Zwecke hinreichend rein, enthält jedoch noch Rhodizonsubstanz, mit welcher es zusammengeschmolzen ist, und aufserdem Kohlenstoff, wie es scheint, in chemischer Verbindung. Von ersterer kann man es befreien, indem man es, in ein Leinwandsäckchen eingebunden, unter Steinöl, durch Erhitzen desselben auf 60° bis 65° schmilzt, und mittelst einer hölzernen Zange durchpresst, wobei es in klaren metallisch glänzenden Tropfen hervorquillt; während eine schwarze noch kaliumhaltige Masse in dem Beutel zurück bleibt. Von dem Gehalt an Kohlenstoff kann es dagegen nur durch Destillation befreit werden, wobei eine schwarze Masse zurück bleibt, die eine Verbindung von Kalium mit Kohlenstoff ist, und in Berührung mit Wasser dieselbe Art von Kohlenwasserstoffgas (C_2H) entwickelt, wie die Rhodizonsubstanz. Man nimmt dazu, ebenso wie zur Destillation der Rhodizonsubstanz, wenn daraus noch Kalium gewonnen werden soll, am besten ein Gefäfs von Schmiedeeisen, in dessen Mündung ein rechtwinklich gebogenes Stück eines Flintenlaufs mit seinem kurzen Ende eingeschmirgelt ist. In das Gefäfs bringt man die zu destillirende Substanz, und übergiefst dieselbe mit Steinöl; dann wird das Rohr eingesetzt, und das Ende desselben in eine Vorlage geführt, die Steinöl enthält, so dass seine Mündung dadurch abgeschlossen wird. Das Gefäfs wird darauf gelinde erhitzt, bis das Steinöl übergegangen ist, worauf man die Hitze allmälig bis zum vollen Rothglühen verstärkt. Das Kalium destillirt dann über, und sammelt sich in dem in der Vorlage enthaltenen Steinöl an. Damit es nicht in dem Rohr hängen bleibt oder dasselbe verstopft, muss man dasselbe zuweilen gelinde klopfen, oder mit einem am Ende gebogenen und in Steinöl getauchten Draht hinein fahren oder, wenn dies nicht hilft, erwärmen, um das Kalium heraus zu schmelzen. Man kann zu dieser Destillation zwar auch eine gläserne Retorte nehmen, dabei geht aber ein Theil des Kaliums verloren, indem dasselbe der Kieselsäure und den anderen Glasbestandtheilen den Sauerstoff entzieht und sich in Kali verwandelt.

Das Kalium ist ein Metall von silberweifser Farbe und starkem Glanz. Bei 0° ist es starr und spröde; bei 15° ist es weich und schneidbar wie Wachs; bei stärkerer Erwärmung wird es noch weicher und bei 55° ganz flüssig, in welchem Zustande es dann dem Quecksilber ähnlich ist. Bei einer Temperatur, welche der Rothglühhitze nahe liegt, geräth es in's Kochen und verwandelt sich in ein Gas von schöner grüner Farbe, welches sich beim Erkalten wieder zu flüssigem und dann zu festem Kalium verdichtet. Das durch Abkühlung vollkommen starr gewordene Kalium besitzt eine krystallinische Textur, und nach dem Ansehen derselben scheint seine Krystallform dem regulären System anzugehören. Pleischl giebt auch an, dass er einmal bei der Kalium-Bereitung würfelförmige Krystalle von Kalium im Retortenhalse sublimirt erhalten habe. Das Kalium hat unter den Metallen das geringste specif. Gewicht; bei 15° ist dasselbe nach Gay-Lussac und Thénard = 0,865.

Das Kalium hat unter allen bekannten Elementen die gröfste Verwandtschaft zum Sauerstoff. Es ist daher, wenigstens in höherer Tem-

peratur, im Stande, denselben allen anderen oxydirten Körpern zu entziehen und sie mehr oder weniger vollständig zu reduciren. In sauerstoffhaltigen Gasarten, in denen sonst kein Verbrennen möglich ist, wie in Kohlensäure und Kohlenoxydgas, entzündet es sich beim Erhitzen und verbrennt, während das mit dem Sauerstoff verbundene Element abgeschieden wird. Mit Wasser, selbst mit Eis, zusammengebracht, zersetzt es dasselbe, und entwickelt Wasserstoffgas, welches durch die bei dieser Einwirkung erzeugte Wärme so erhitzt wird, dass es sich sogleich entzündet und auf Kosten des Sauerstoffs der Luft wieder zu Wasser verbrennt. Bringt man ein Stück Kalium auf eine gröfsere Wasserfläche, so dass es sich frei bewegen kann, so fährt es mit rother Flamme brennend auf der Wasserfläche herum, bis alles Kalium in Kali verwandelt ist. Die Flamme entsteht hierbei hauptsächlich durch das Verbrennen des Wasserstoffs, es verbrennt indess auch ein Theil des Kaliums, durch die Hitze in Dampf verwandelt, auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, und bedingt dadurch die rothe Farbe der Flamme. Nach dem Aufhören der Verbrennung bleibt auf dem Wasser eine kleine Kugel zurück, welche mit prasselndem Geräusch verschwindet. Diese Kugel ist geschmolzenes Kali (oder Kaliumsuperoxyd) und es tritt bei ihr dieselbe Erscheinung ein, welche stattfindet, wenn man Wasser in einen glühenden Platintiegel tröpfelt. So lange nämlich die Kugel noch hinreichend heifs ist, wird sie durch eine Schicht von Wasserdampf von dem Wasser getrennt; beim Erkalten verdichtet sich derselbe, das Kali kommt mit dem Wasser in Berührung, und verbindet sich mit demselben unter starker Wärmeentwickelung, so dass wieder Wasserdämpfe (und, wenn die Kugel aus Kaliumsuperoxyd besteht, auch Sauerstoffgas) erzeugt und durch das Entweichen derselben Theile der Flüssigkeit und des Kalis umhergeworfen werden. Um sich gegen schädliche Wirkungen des letzteren zu schützen, muss man bei diesem Versuch einen Glastrichter zur Hand haben, um ihn in dem Augenblick, wo die Flamme verlöscht, über die Kalikugel zu halten, und dadurch das Umherwerfen zu verhindern.

Wird das Kalium an der Luft so weit erhitzt, dass es anfängt sich zu verflüchtigen, so verbrennt es mit grofser Heftigkeit und verwandelt sich theils in Kali, theils in Kaliumsuperoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, verliert es alsbald seinen Glanz und läuft mit bläulich-grauer Frabe an, die später, indem die Oxydschicht dicker wird, in Weifs übergeht. Nach v. Bonsdorff ist diese Oxydation indess davon abhängig, dass die Luft gewöhnlich Wasserdampf oder Kohlensäure enthält; in einer Luft, welche von diesen Beimengungen frei ist, hält sich das Kalium nach ihm vollkommen blank. Um das Kalium vor der Oxydation zu schützen, wird dasselbe unter Steinöl in verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Das dazu anzuwendende Steinöl muss, bevor man das Kalium hineinlegt, durch Chlorcalcium entwässert werden. Wird die Flasche, worin das Kalium in Steinöl aufbewahrt wird, zuweilen geöffnet, so bildet sich allmälig aus dem durch den Zutritt der Luft entstandenem Kali und verändertem Steinöl eine braune schmierige Masse, die das Kalium umgiebt, und von welcher dasselbe, wenn es angewendet werden soll, befreit werden muss. Dies geschieht, nach Berzelius, zweckmäfsig auf die Weise, dass man das Kalium, nachdem es von dem gröfseren Theile jener Masse befreit wurde, in ein mit einer ausgezogenen Spitze versehenes Glasrohr legt, darin in warmem

Steinöl bis zum Schmelzen erhitzt, dann das Rohr herauszieht, und nun einen mit Werg umbundenen Stempel, welcher schon vorher in das Rohr gesteckt wurde, nach der Spitze hin vorschiebt, wodurch das Metall spiegelblank aus letzterer herausgedrückt wird. *Schn.*

Kalium, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Elementen. Um zu erkennen, ob eine gegebene Substanz Kalium enthält, bedient man sich, nachdem sie aufgelöst worden, der im Art. Kaliumsalze angeführten Reactionen Die meisten Kaliumverbindungen werden von Wasser aufgelöst; ist das Kalium aber in unlöslicher Verbindung vorhanden, so muss dieselbe zunächst zerlegt, und das Kalium in den aufgelösten Zustand versetzt werden. Die Mittel dazu sind je nach der Natur der Verbindung verschieden, und in den betreffenden Artikeln nachzusehen, z. B. die Mittel zur Zersetzung kalihaltiger Silicate im Art. Kiesel, Bestimmung ff.

Wenn das Kalium bei Analysen seiner Menge nach bestimmt werden soll, so verwandelt man es, nachdem es von anderen Stoffen getrennt worden, gewöhnlich in ein Salz, welches eine constante Zusammensetzung besitzt, und zugleich leicht und ohne Verlust wasserfrei zu erhalten ist. Dieses Salz wird dann gewogen und aus dem Gewicht desselben die Menge des Kaliums berechnet. Ein dazu vorzüglich geeignetes Salz ist das schwefelsaure Kali. Ist das Kalium nicht in Folge der analytischen Operationen schon als solches vorhanden, so kann es doch in vielen Fällen, z. B. wenn man ein Kalisalz mit einer flüchtigen Säure hat, leicht durch Zusatz von Schwefelsäure in dieses Salz umgewandelt werden. Die Auflösung wird dann in einem Porcellan- oder Platingefäſs zur Trockne abgedampft, der Rückstand zur Austreibung alles Wassers geglüht und dann gewogen. Vor dem Glühen muss das Salz scharf ausgetrocknet werden, weil es sonst beim Glühen decrepitiren, und dadurch ein Verlust entstehen kann. Enthält die Auflösung einen Ueberschuss von Schwefelsäure, in welchem Fall das Verdampfen zuletzt immer in einem Platingefäſs geschehen muss, so bildet sich saures schwefelsaures Kali, welches durch Glühen für sich den Ueberschuss der Säure sehr schwierig verliert. In diesem Fall glüht man das Salz, nach der Vorschrift von Berzelius, in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak, wodurch dann der Ueberschuss der Säure, indem er sich mit dem Ammoniak verbindet, leicht weggenommen wird. Man legt zu diesem Zweck ein Stückchen kohlensaures Ammoniak auf einem kleinen Platinblech in den Tiegel, so dass es mit dem sauren Kalisalz nicht in Berührung kommt, wodurch leicht ein Verlust durch Verspritzen entstehen könnte, legt dann den Deckel lose auf, und giebt eine starke Glühhitze. Wenn das Ammoniaksalz verdampft ist, wird das Platinblech herausgenommen, das ihm etwa anhängende Salz sorgfältig dem Inhalt des Tiegels hinzugefügt, und dieser dann gewogen. Dass er in neutrales Salz übergegangen ist, erkennt man schon daran, dass er beim Glühen nicht mehr schmilzt, da das neutrale schwefelsaure Kali sehr schwer schmelzbar ist, während das saure Salz leicht schmilzt. Man muss ihn indess nach dem Wägen zur Sicherheit mehrmals im Dampf von kohlensaurem Ammoniak glühen, und dann wieder wägen, wobei das Gewicht mit dem zuerst gefundenen übereinstimmen muss. — Eine andere Form, in welcher das Kalium bei Analysen häufig bestimmt wird, ist die als Chlorkalium. Die Auflösung dieses Salzes wird einfach

zur Trockne abgedampft, und der Rückstand im Platintiegel gelinde geglüht, wobei wieder auf das Decrepitiren Rücksicht zu nehmen und der Deckel auf den Tiegel zu legen ist, weil beim Glühen an der Luft leicht etwas von dem Chlorkalium verdampft. — Oft ist es zweckmäfsig, das Kalium durch Platinchlorid als Kaliumplatinchlorid (KEl + PtEl$_2$) niederzuschlagen, und dieses zu wägen. Dies geschieht namentlich dann, wenn das Kalium vom Natrium zu trennen ist oder wenn man Kalisalze von einer Säure hat, die für sich in Weingeist auflöslich ist. Die wässerige Lösung wird dann mit einem Ueberschuss von Platinchlorid (und Salzsäure, wenn das Kalium nicht schon als Chlorverbindung vorhanden ist oder die Platinlösung Salzsäure enthält) vermischt, die Mischung bis beinahe zur Trockne abgedampft und dann Weingeist hinzugefügt. Dieser löst das überschüssige Platinchlorid und die Säure des Kalisalzes auf, lässt dagegen sämmtliches Kaliumplatinchlorid als gelben krystallinischen Niederschlag ungelöst, und bewirkt zum Theil erst die Ausscheidung desselben, da dieses Salz in Wasser nicht unbedeutend löslich ist, während es von Weingeist (nach H. Rose schon von solchem, der nur 60 Proc. Alkohol enthält, Berzelius schreibt dagegen Weingeist von 90^0 Tr. vor) nicht gelöst wird. Ist die zu untersuchende kaliumhaltige Substanz in Weingeist löslich, so kann das Platinchlorid gleich zu der weingeistigen Lösung hinzugefügt werden. Das Kaliumplatinchlorid wird auf einem gewogenen Filter abfiltrirt, mit Weingeist gewaschen, dann im Wasser- oder Luftbade bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet und gewogen. Man kann es auch durch Glühen in einem Platintiegel zersetzen, aus dem Rückstande das Chlorkalium durch Wasser ausziehen, und das dabei zurückbleibende Platin wägen, um aus seinem Gewichte die Menge des Kaliums zu berechnen. Dieses Verfahren hat den Vortheil, dass die Wägung eines Filters vermieden wird, es ist aber weniger zu empfehlen, wie die Wägung des unzersetzten Doppelsalzes, weil beim Glühen mit dem entweichenden Chlor leicht etwas von dem Salz fortgerissen wird, und auch schon deshalb, weil das Gewicht des Platins geringer ist, die unvermeidlichen kleinen Fehler bei der Wägung sich also auf eine geringere Menge der gewogenen Substanz vertheilen und deshalb einen gröfseren Einfluss haben. Will man es anwenden, so wird der Niederschlag auf einem möglichst kleinen Filter gesammelt, nach dem Auswaschen und Trocknen in's Filter eingewickelt, in den Tiegel gelegt, und das Ganze dann mit aufgelegtem Deckel längere Zeit mäfsig geglüht, wobei das Filter verkohlt wird und das Salz sich langsam zersetzt, ohne dass etwas davon fortgerissen wird. Dann wird bei stärkerer Hitze und geöffnetem Deckel die Kohle des Filters verbrannt, und das Chlorkalium hierauf durch Wasser aus dem Rückstand ausgezogen, indem man das schwere Platinpulver jedesmal nur sich absetzen lässt, und die Flüssigkeit davon abgiefst. Bei gröfseren Mengen des Niederschlages ist es schwer, die Kohle des Filters vollständig zu verbrennen, weil das Chlorkalium schmilzt und die Kohle einschliefst. Dieses Verfahren ist daher nur dann anwendbar, wenn der Niederschlag nur wenig, z. B. nur einige Centigramme, beträgt. — In manchen Fällen, z. B. bei der Analyse von Kalisalzen mit organischen Säuren, die durch Glühen zersetzt werden, erhält man das Kali als kohlensaures Salz. Die Auflösung desselben kann in einem Platintiegel zur Trockne verdampft, das Salz geglüht und als solches gewogen werden, was indess rasch geschehen muss, weil das kohlensaure Kali

leicht aus der Luft Wasser anzieht. Um den Fehler, welcher hieraus entstehen kann, zu vermeiden, verwandelt man das kohlensaure Kali oft lieber durch Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure in Chlorkalium oder schwefelsaures Kali. Dies muss dann aber mit vieler Vorsicht geschehen, damit nicht durch die entweichende Kohlensäure Theile des Salzes mit fortgerissen werden. Man setzt die Säure daher zu der Lösung, während sie noch verdünnt ist und in kleinen Antheilen, und bedeckt das Gefäſs dabei (und auch im Anfange während des nachfolgenden Abdampfens) mit einem Uhrglas oder einem anderen concaven Glas, welches die in die Höhe gespritzten Flüssigkeitstheile auffängt, die man nachher wieder davon ab- und zu der übrigen Flüssigkeit spült.

Von anderen Elementen, die von dem Kalium zu trennen sind, können hier nur diejenigen in Betracht gezogen werden, deren Trennung vom Kalium häufiger bei Analysen vorkommt. Auch ist hier vorauszuseten, dass die kaliumhaltige Substanz schon im aufgelösten Zustande vorhanden ist, da, wie schon angeführt, die Beschreibung des Verfahrens, gewisse Klassen von kaliumhaltigen Verbindungen zu zersetzen, und das Kalium daraus löslich zu machen, den betreffenden Art. angehört. Von den Metallen, welche aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden, und von denen, die nur durch Schwefelalkalien fällbar sind, scheidet man das Kalium gewöhnlich durch Fällung mit Schwefelwasserstoff oder mit Ammoniumsulfhydrat. Gewisse Metalloxyde, z. B. Eisenoxyd, werden auch durch Fällung mit Ammoniak abgeschieden, ein Mittel, wodurch auch Thonerde, wenn sie vorhanden ist, aus der Lösung gefällt wird. Wenn Ammoniak oder Ammoniumsulfhydrat als Fällungsmittel angewandt werden (in welchem letzteren Fall der Ueberschuss des Fällungsmittels durch Zusatz einer Säure zersetzt und der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt wird), entsteht in der Lösung ein Ammoniaksalz, welches dann auf die Weise wieder beseitigt wird, dass man die Lösung zur Trockne abdampft und den Rückstand glüht, wobei das Ammoniaksalz verdampft und das Kaliumsalz, wenn keine anderen Basen in der Lösung sind, für sich zurückbleibt. Wenn in der Flüssigkeit Schwefelsäure vorhanden ist, die nicht ganz vom Kali oder anderen Basen gebunden wird, und daher durch den Zusatz von Ammoniak schwefelsaures Ammoniak entsteht, so ist bei diesem Austreiben des Ammoniaksalzes groſse Vorsicht nöthig, weil das schwefelsaure Ammoniak in der Hitze schmilzt und sich zersetzt und dabei leicht ein Verlust durch Verspritzen eintreten kann. Am besten ist es in diesem Fall, die zur Trockne abgedampfte Masse zunächst in einer groſsen Platinschale zu erhitzen, bis das Ammoniaksalz gröſstentheils verdampft ist, und sie dann in ein kleineres Platingefäſs zu bringen und durch Glühen desselben den Rest des Ammoniaksalzes auszutreiben. Das zurückbleibende schwefelsaure Kali muss, um den Ueberschuss der Schwefelsäure sicher zu entfernen, zuletzt auf die angeführte Art im Dampf von kohlensaurem Ammoniak geglüht werden. Kalkerde scheidet man vom Kali durch Zusatz von oxalsaurem Ammoniak, wodurch sie als oxalsaure Kalkerde gefällt wird. Da dieses Salz in Säure löslich ist, so muss die Flüssigkeit, wenn sie sauer ist, mit Ammoniak neutralisirt oder dieses in geringem Ueberschuss hinzugefügt werden. Talkerde ist vom Kali schwer mit Genauigkeit zu trennen. Das gewöhnliche Verfahren dazu besteht darin, dass man die beiden Basen in kohlensaure Salze verwandelt, und das Gemenge

derselben mit Wasser auszieht, worin das Kalisalz sich auflöst, mit Zurücklassung der kohlensauren Talkerde. Um die Basen in kohlensaure Salze überzuführen, wird die Lösung zur Trockne verdampft, die etwa vorhandenen Ammoniaksalze durch Glühen entfernt, und auf den Rückstand nach dem Erkalten concentrirte Schwefelsäure getropft. Die vorhandenen flüchtigen Säuren, in der Regel Salzsäure, werden dadurch ausgetrieben, und die Basen verwandeln sich in schwefelsaure Salze. Um dieses vollständig zu erreichen, wird die Masse mit der Schwefelsäure erhitzt, und der Ueberschuss derselben dann abgedampft, zuletzt unter Anwendung von kohlensaurem Ammoniak Die schwefelsauren Salze löst man dann in Wasser auf, und fällt sie mit einer Lösung von essigsaurem Baryt oder essigsaurem Bleioxyd, wodurch in der filtrirten Flüssigkeit Talkerde und Kali in Verbindung mit Essigsäure erhalten werden, nebst dem etwa angewandten Ueberschuss des Fällungsmittels. War in der Lösung eine nicht flüchtige Säure vorhanden, z. B. Phosphorsäure, so kann dasselbe Verfahren angewendet werden, insofern diese Säure durch Baryt oder Bleioxyd als unlösliche Verbindung gefällt wird. War das Fällungsmittel essigsaures Bleioxyd, so wird das Blei aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff entfernt, das Barytsalz lässt man dagegen darin und verdampft es hierauf zur Trockne. Der dabei bleibende Rückstand wird in einem Platingefäſs geglüht; dabei werden die essigsauren Salze zersetzt und kohlensaure Salze gebildet, von denen das Talkerdesalz die Kohlensäure bei heftigem Glühen zum Theil verlieren kann. Aus der geglühten kohligen Masse wird das kohlensaure Kali durch Wasser ausgezogen. Der Rückstand darf dabei nicht zu lange ausgewaschen werden, weil die Talkerde und auch die kohlensaure Baryterde in geringer Menge von Wasser gelöst werden. Man wendet zum Ausziehen auch heiſses Wasser an, weil erstere sich darin weniger löst, wie in kaltem. Das kohlensaure Kali wird in Chlorkalium oder schwefelsaures Salz verwandelt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht und gewogen. Wenn Kalium und Magnesium als Chlorverbindungen vorhanden sind, so kann man sie, nach Berzelius, auch durch Behandlung mit Quecksilberoxyd scheiden. Dieses schlägt nämlich die Talkerde nieder, während in der Lösung Chlorquecksilber entsteht. Die mit überschüssigem Quecksilberoxyd vermischte Lösung wird eingetrocknet, und der Rückstand geglüht, bis alles Quecksilber verdampft ist; durch Behandlung mit heiſsem Wasser wird dann das Chlorkalium ausgezogen, mit Zurücklassung der Talkerde. — Kalium und Natrium werden gewöhnlich auf folgende Art von einander getrennt: Wenn sie nicht schon als Chlorverbindungen vorhanden sind, so werden sie zunächst in solche verwandelt. Ist in der Lösung nur eine schwächere und flüchtige Säure, so erreicht man dies durch Zusatz von Salzsäure; enthält sie dagegen Schwefelsäure, Phosphorsäure etc, so werden diese durch Chlorbaryum ausgefällt. Aus der vom Barytniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wird das im Ueberschuss zugesetzte Chlorbaryum durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak entfernt. Die wieder filtrirte Lösung, welche Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium enthält, wird hierauf zur Trockne abgedampft, das Ammoniaksalz durch Glühen entfernt und das Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium gewogen. Man löst es wieder in Wasser auf, und vermischt es mit Platinchlorid, dessen Menge am besten so groſs genommen wird, dass das Salz, wenn es bloſs

aus Chlornatrium bestände, dadurch gänzlich in Natriumplatinchlorid verwandelt werden könnte. Die Mischung wird zur Trockne oder fast zur Trockne abgedampft und dann mit Weingeist vermischt. Dieser löst das Natriumplatinchlorid auf, mit Zurücklassung von Kaliumplatinchlorid, welches abfiltrirt, mit Weingeist gewaschen, getrocknet und gewogen wird. Wird aus dem Gewicht desselben die Menge des Chlorkaliums berechnet und dann von dem zuvor bestimmten Gewicht der beiden Chlormetalle abgezogen, so ergiebt der Rest die Menge des Chlornatriums, ohne dass eine directe Wägung desselben nöthig ist. Will man diese indess ausführen, so wird das Natriumplatinchlorid durch Verdampfen von Weingeist befreit, wieder in Wasser aufgelöst, und das Platin durch Schwefelwasserstoff als Schwefelplatin niedergeschlagen, welches man abfiltrirt und schnell mit kaltem Wasser auswäscht. Die Lösung enthält dann nur noch Chlornatrium und Salzsäure; sie wird zur Trockne abgedampft und das rückständige Chlornatrium geglüht und gewogen. — Das Natriumplatinchlorid wird von Weingeist leicht aufgelöst, das Chlornatrium ist dagegen darin ziemlich schwer löslich, könnte also, wenn es sich nicht in dieses Doppelsalz verwandeln konnte, vom Weingeist zum Theil ungelöst gelassen werden und dem Kalium-Doppelsalz beigemengt bleiben. Hierin liegt der Grund, warum die Menge des Platinchlorids am besten so grofs genommen wird, dass auch das Chlornatrium in das Platindoppelsalz übergehen kann. Ueber ein anderes Verfahren, Kalium und Natrinm, wenn sie zusammen vorkommen, ihrer Menge nach zu bestimmen, vergl. d. Art. Analyse, indirecte, im ersten Bande. *Schn.*

Kaliumamalgam s. Kaliumlegirungen.

Kaliumamid, Amid-Kalium, KNH_2. Entdeckt von Gay-Lussac und Thénard. Es entsteht, wenn Kalium gelinde in trockenem Ammoniakgas erhitzt wird, unter Abscheidung von 1 Aeq. Wasserstoffgas. Nach Berzelius führt man seine Bereitung am besten so aus, dass man das Ammoniakgas in einer Retorte, deren Hals abwärts gerichtet ist, über Quecksilber auffängt, und dann mittelst eines Eisendrahts ein Stück Kalium in den Bauch der Retorte bringt. Das Gas wird schon in der Kälte langsam von dem Kalium absorbirt, und dieses bedeckt sich dadurch mit einer weifsen Masse, deren Natur noch nicht bekannt ist. Um die Bildung des Kaliumamids zu veranlassen, wird dann die Stelle, wo das Kalium liegt, durch eine Spiritusflamme erwärmt. Der weifse Ueberzug des Kaliums wird dadurch unter rascher Absorption des Gases gelb, darauf olivengrün, schmilzt zugleich und breitet sich auf dem Glase aus, so dass das Kalium wieder blank wird. Durch fortgesetztes Erwärmen geht das Kalium gänzlich in diese grüne Masse über, welche das Kaliumamid ist. Es bildet nach dem Erkalten eine krystallinische, dunkel olivengrüne, nicht metallglänzende Masse, an dünnen Kanten mit brauner Farbe durchscheinend. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität, specifisch schwerer als Sassafrasöl, welches 1,094 specif. Gewicht hat. Es schmilzt erst über 100°. Beim Glühen wird es auf die Weise zersetzt, dass 3 At. Kaliumamid zerfallen in 2 Aeq. Ammoniak, welches ausgetrieben und dabei durch die Hitze zum Theil in seine Bestandtheile zersetzt wird, und in Stickstoffkalium (K_3N), welches als grauschwarze Masse zurückbleibt. An der Luft erhitzt zeigt es

eine lebhafte Verbrennung und verwandelt sich unter Abscheidung von Stickstoffgas in Kalihydrat. Mit Wasser zersetzt es sich unter starker Erhitzung in Kalihydrat und Ammoniak. Dieselbe Zersetzung erleidet es durch die Feuchtigkeit der Luft. *Schn.*

Kaliumbromür, Bromkalium, *Brometum Kalicum*, *Kali hydrobromicum*, KBr. Das Bromkalium kann durch Sättigen von reinem oder kohlensaurem Kali mit Bromwasserstoffsäure dargestellt werden. Am leichtesten erhält man es jedoch, indem man Brom in reiner und erwärmter Kalilauge auflöst, bis die Flüssigkeit sich dauernd gelb färbt und dadurch einen geringen Ueberschuss an Brom anzeigt. Sie enthält dann ein Gemisch von 5 At. Bromkalium und 1 At. bromsaurem Kali. Um das letztere Salz zu zersetzen, wird sie abgedampft und der Rückstand geglüht, bis kein Sauerstoffgas mehr entwickelt wird; das bromsaure Kali ist dann ebenfalls in Bromkalium übergegangen. Die Masse wird hierauf in Wasser aufgelöst und krystallisiren gelassen. Sollte sie alkalisch reagiren, was dann davon herrührt, dass beim Glühen unter Austreibung von Brom etwas Kali gebildet wurde, so wird sie zuvor mit Bromwasserstoffsäure neutralisirt. Wahrscheinlich ist indess auch hier das Verfahren zweckmäfsiger, welches beim Jodkalium befolgt wird, nämlich das Salzgemenge, statt für sich allein, mit Zusatz von etwas Kohlenpulver zu glühen, weil der Sauerstoff dann in Form von Kohlensäure und bei geringerer Hitze entweicht, und daher sowohl die Bildung von Kali, wie ein Verlust durch Verdampfen von Bromkalium und Umherspritzen der schmelzenden Masse vermieden wird. Von dem Ueberschuss der Kohle wird das Salz durch Auflösen in Wasser leicht befreit. Man kann das bromsaure Kali auch in der Auflösung durch Schwefelwasserstoff reduciren, dabei wird indess, nach Berzelius, neben dem Wasserstoff auch etwas Schwefel oxydirt, was dann zu einer Verunreinigung mit schwefelsaurem Kali Anlass giebt. Das Bromkalium krystallisirt aus der wässerigen Lösung gewöhnlich in farblosen, stark glänzenden Würfeln, die oft nach zwei Seiten verlängert sind, so dass sie wie quadratische Prismen erscheinen. Die Krystalle enthalten blofs mechanisch eingeschlossenes Wasser; beim Erhitzen verknistern sie deshalb wie Kochsalz. In stärkerer Hitze lässt das Salz sich ohne Zersetzung schmelzen. Es schmeckt stechend salzig und hat 2,415 specif. Gewicht. In Wasser ist es leicht löslich und in heifsem in gröfserer Menge wie in kaltem. In Weingeist ist es wenig löslich.

Das Bromkalium kann, nach Löwig, noch mehr Brom aufnehmen und dadurch noch zwei Verbindungen von Kalium und Brom, nämlich KBr_2 und KBr_3, bilden, die den gleichen Verbindungen mit Jod entsprechen. Die Verbindung mit 2 Aeq. Brom bildet sich, wenn einer Auflösung von Bromkalium in dem sechsfachen Gewicht Wasser so lange Brom hinzugefügt wird, als es sich noch auflöst. Sie ist blofs in Auflösung bekannt und bildet eine gelbrothe bleichende Flüssigkeit. Die Verbindung mit 3 Aeq. Brom entsteht, wenn das Bromkalium in concentrirter Lösung, z. B. in seinem gleichen Gewicht Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von Brom in Berührung gebracht wird, wobei eine starke Erhitzung eintritt. Sie bildet eine dicke schwarzbraune Flüssigkeit. Beim Verdünnen mit Wasser zersetzt sie sich in 1 Aeq. Brom, welches in einem offenen Gefäfse abdunstet, und in die vorhergehende Verbindung. *Schn.*

Kaliumchlorür, Chlorkalium, *Chloretum Kalicum*, (salzsaures Kali, *Kali muriaticum*, Digestivsalz, *Sal digestivum Sylvii*), K Gl.

Das Chlorkalium kann durch Neutralisiren von reinem oder kohlensaurem Kali mit Salzsäure dargestellt werden. Das so dargestellte Salz kann indess Spuren von Kochsalz enthalten, da das Kali nicht immer ganz frei von Natron ist. Am sichersten rein erhält man es, nach Berzelius, indem man chlorsaures Kali glüht, bis kein Sauerstoffgas mehr entwickelt wird, und den Rückstand aus Wasser krystallisiren lässt. Es krystallisirt in Formen des regulären Systems, am häufigsten in Würfeln, die säulenförmig verlängert sind, zuweilen, z. B. aus der Auflösung der rohen Potasche, auch in Octaëdern. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser, schliefsen aber gewöhnlich Mutterlauge in ihren Spaltungsräumen ein, und verknistern daher, wenn man sie erhitzt. Das Chlorkalium schmeckt rein salzig, ganz ähnlich dem Kochsalz. Sein specif. Gewicht ist nach Karsten = 1,915, nach Kopp = 1,945. Bei schwacher Rothglühhitze schmilzt es und bei stärkerer Hitze wird es unzersetzt verflüchtigt. Beim Schmelzen in einem unbedeckten Tiegel verdampft es auch schon in geringerer Hitze, indem der Dampf durch die sich erneuernde Luft fortgeführt wird; in einem bedeckten Tiegel lässt es sich dagegen längere Zeit geschmolzen erhalten, ohne sich merklich zu verflüchtigen. Bei der Auflösung in Wasser erzeugt es eine ziemlich starke Kälte; bei 1 Th. Salz auf 4 Th. Wasser erniedrigt sich die Temperatur um 11°,4. Es löst sich, nach Kopp, bei 11°,8 in 2,89, bei 13°,8 in 2,87 und bei 15°,6 in 2,85 Th. Wasser; nach Gay-Lussac lösen 100 Th. Wasser bei 0° 29,22 Th. Chlorkalium, und für jeden Grad über 0° wächst die Menge des Aufgelösten um 0,2738. Die gesättigte Lösung siedet bei 108°,3. Das Chlorkalium wird auch von Weingeist aufgelöst, aber um so weniger, je stärker derselbe ist, und in absolutem Alkohol ist es fast ganz unlöslich.

Das Chlorkalium wird, mehr oder weniger rein, bei verschiedenen technisch-chemischen Operationen als Nebenproduct gewonnen, namentlich bei der Bereitung des chlorsauren Kalis, der Weinsäure, des kohlensauren Ammoniaks, bei der Verfertigung der Natronseife durch Zersetzung der Kaliseife mit Kochsalz, bei der Raffination des Salpeters, der Glasfabrikation (als Glasgalle) etc. Man benutzt es zur Alaunfabrikation und zu Kältemischungen.

Das Chlorkalium bildet eine merkwürdige Verbindung mit wasserfreier Schwefelsäure, welche von H. Rose entdeckt wurde. Man erhält dieselbe, indem man auf trockenes und fein zerriebenes Chlorkalium den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure wirken lässt, z. B. auf die Weise, dass man das Chlorkalium in eine weitmündige Flasche bringt, und die Flasche mit einem Glasstöpsel verschliefst, an welchem mittelst eines Platindrahts ein offenes Gefäfs mit rauchender Schwefelsäure angehängt ist. Die Flasche wird in eiskaltes Wasser gestellt. Der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure wird dann ohne Gasentwickelung von dem Chlorkalium absorbirt, und dieses verwandelt sich dadurch nach und nach in eine durchsichtige harte Masse. Mit Wasser zersetzt sich dieselbe in Salzsäure und schwefelsaures Kali, beim Glühen entwickelt sie Chlor und schweflige Säure und lässt chlorfreies, neutra-

les, schwefelsaures Kali zurück. Sie besteht darnach wahrscheinlich aus $KCl + 2SO_3$.

Das Chlorkalium vereinigt sich mit dem Jodchlorid, wenn beide in einigermafsen concentrirter Form zusammenkommen, zu einer krystallinischen Verbindung von folgender Zusammensetzung: $KCl + ICl_3$. (Filhol). Man erhält dieselbe am leichtesten durch Auflösen von 1 Th. jodsaurem Kali in 8 Th. concentrirter Salzsäure von 50° C. Die Zersetzung geht unter lebhafter Entwickelung von Chlorgas von Statten, wodurch sich die Flüssigkeit gelb färbt, und beim Erkalten krystallisirt die obige Verbindung heraus. Sie entsteht ferner durch Behandlung von chlorsaurem Kali und Jodkalium (oder blofsem Jod) mit concentrirter Salzsäure, oder durch Einleiten von Chlorgas in eine concentrirte Lösung von Jodkalium (oder in freies Jod enthaltende Chlorkaliumlösung). Zum Krystallisiren derselben ist stets ein Ueberschuss von concentrirter Salzsäure erforderlich, worin sie bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig auflöslich ist.

Das Kalium-Jodchlorid krystallisirt in goldgelben glänzenden Prismen, ist in Wasser leicht löslich, zersetzt sich jedoch damit nach einiger Zeit in Salzsäure, jodsaures Kali und Chlorkalium, und zwar um so leichter, je verdünnter die Auflösung ist. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an, und erleidet dadurch eine ähnliche Zersetzung; an trockener Luft aufbewahrt, giebt es nach und nach Jodchlorid an dieselbe ab. Es besitzt einen beifsenden Geschmack, färbt die Haut braun. Bei der trockenen Destillation zerfällt es in sich verflüchtigendes Jodchlorid und Chlorkalium.

Ueber die Verbindung des Chlorkaliums mit Chromsäure s. d. Bd. II. S. 277; über das Doppelsalz mit Platinchlorid s. d. Art. Platinchlorid.

Schn.

Kaliumcyanür, **Cyankalium**, *Cyanetum kalicum*, **blausaures Kali**, *Kali hydrocyanicum*, $KCy = KC_2N$.

Das Cyankalium bildet sich auf die im Art. Cyan[1]) angegebenen Weisen, wenn als Alkali reines oder kohlensaures Kali genommen wird.

[1]) Ueber die am obigen Orte noch halb in Frage gestellte Bildungsweise des Cyankaliums aus Stickstoff und einem weifs glühenden Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle, ist durch wiederholte Versuche, namentlich von Bunsen (Report of the Bristish Association for the Advancement of Sciance for 1845. p. 185, auch in dem Journal für prakt. Chemie Bd. 42, S. 397) jeder Zweifel beseitigt. Die Vereinigung von Stickgas mit Kohle bei Gegenwart von einem Alkali geht mit der gröfsten Leichtigkeit von Statten, sobald jene Mischung eine starke Weifsglühhitze erhalten hat. Bei einer niederen Temperatur, selbst bei starker Rothglühhitze wird keine Spur davon gebildet. Bunsen füllte zwei in einem gut ziehenden Ofen neben einander gelegte eiserne Röhren mit einem innigen Gemenge von reinem kohlensauren Kali und stark geglühter Zuckerkohle, und leitete, nachdem beide weifsglühten, eine Stunde lang durch die eine reines getrocknetes Stickstoffgas (einen Strom von atmosphärischer Luft, deren Sauerstoff zuvor durch eine glühende Schicht von Kupferdrehspänen absorbirt war) durch die andere getrocknete Kohlensäure. In dem ersteren Rohr fand sich nach dem Erkalten des Ofens eine bedeutende Menge, im letzteren keine Spur von Cyankalium, ein Beweis, dass eine andere Stickstoffquelle für die Cyankaliumbildung nicht vorhanden war. — Die Cyanbildung auf obigem Wege, welcher ohne Frage auch das in den unteren Tiefen der Eisenhohöfen sich oft in grofsen Mengen ansammelnde Cyankalium seine Entstehung verdankt, ist in neuerer Zeit auch zur Gewinnung des Cyankaliums und Blutlaugensalzes im Grofsen benutzt, doch scheinen die bis jetzt, namentlich in England, angestellten Versuche noch

Es wird durch Glühen von Potasche mit stickstoffhaltigen organischen Materien fabrikmäfsig erzeugt, jedoch in Verbindung mit Eisen und Cyan, als Blutlaugensalz oder Ferrocyankalium (s. diese Art.). Um es für sich zu erhalten, bedient man sich gewöhnlich dieses Salzes, indem man dasselbe durch Glühen zersetzt. Das Cyankalium erleidet nämlich durch Glühen, wenn dasselbe nicht bis zum starken Weifsglühen gesteigert wird, keine Veränderung, das Cyaneisen zersetzt sich dagegen in Kohlenstoffeisen und in entweichendes Stickstoffgas. Als Kalium-Eisencyanür (= 2 K Cy + Fe Cy) betrachtet, zerfällt das Blutlaugensalz daher beim Glühen in 2 At. Cyankalium, 1 At. Kohlenstoffeisen (FeC_2) und 1 Aeq. Stickstoff. Das Salz muss, bevor es dem Glühen unterworfen wird, von seinem Krystallwasser befreit werden, weil beim raschen Erhitzen des wasserhaltigen Salzes ein Theil des Cyans sich mit den Bestandtheilen des Wassers zu Ammoniak, Blausäure und andern flüchtigen Producten umsetzt (s. d. Art. Ferrocyankalium) und dadurch verloren geht. Man erhitzt es zu diesem Zwecke in einer eisernen Schale über gelindem Kohlenfeuer, indem man es mit einem eisernen Spatel umrührt und die gröfseren Stücke zerdrückt, bis es zu einem gelblichweifsen Pulver zerfallen ist. Das entwässerte Salz wird dann in einem Tiegel bis zum Rothglühen erhitzt. Ein Tiegel von Thonmasse saugt das schmelzende Cyankalium zum Theil in sich ein und kann zur Verunreinigung des Präparats mit kieselsaurem Kali Anlass geben; am besten eignet sich daher zu dieser Operation ein Tiegel von Eisen. Das glühende Cyankalium ist sehr geneigt, durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in cyansaures Kali überzugehen; der Tiegel wird daher mit einem Deckel versehen, um die Luft möglichst abzuhalten. Das Salz geräth ins Schmelzen und zersetzt sich, wobei das Stickstoffgas unter Aufbrausen entweicht. Um den Fortgang der Zersetzung zu erkennen, taucht man in das schmelzende Salz von Zeit zu Zeit einen erwärmten Glasstab und untersucht die Masse, die sich an denselben angehängt hat. Wenn sie nach dem Erstarren ganz weifs ist und mit einem aufgelösten Eisenoxydsalz kein Berlinerblau mehr bildet, ist die Zersetzung beendet. Der Tiegel wird dann aus dem Feuer genommen nnd einige Augenblicke ruhig hingestellt. Dabei sondert das Kohlenstoffeisen sich als schwammige Masse am Boden und an der Wand des Tiegels ab, und das geschmolzene Cyankalium nimmt als klare Flüssigkeit den mittleren Raum ein. Nach einigem Stehen, wobei man durch gelindes Aufstofsen des Tiegels diese Sonderung befördern kann, wird das geschmolzene Cyankalium vorsichtig in eine erwärmte Porcellanschale ausgegossen, wobei das Kohlenstoffeisen vermöge seiner Adhäsion an der Tiegelwand in dem Tiegel zurückbleibt. Gewöhnlich gelingt es, auf diese Art einen grofsen Theil des Cyankaliums mechanisch von dem Kohlenstoffeisen zu trennen

kein hinlänglich befriedigendes Resultat geliefert zu haben. Vielleicht wird, wie Bunsen vermuthet, ein günstigerer Erfolg durch Construction eines Cyankaliumhohofens, nach Art der Eisenhohöfen erzielt, in welchen man ein Gemenge oder wechselnde Lagen von Kohle und Potasche durch ein gewöhnliches Gebläse in der Weifsglühhitze erhält. Das am Boden sich ansammelnde geschmolzene Cyankalium würde man vielleicht gleich durch eine oberhalb desselben angebrachte verschliefsbare Oeffnung von Zeit zu Zeit abfliefsen lassen können. Diese Idee möchte den Technikern zur Ausführung sehr zu empfehlen seyn.

Die Redaction.

und ganz rein und weifs zu erhalten. Man zerschlägt es nach dem Erstarren in Stücke und bringt es sogleich in ein dicht zu verschliefsendes Glasgefäfs. Das poröse schwammige Kohlenstoffeisen hält beim Ausgiefsen eine beträchtliche Menge Cyankalium in sich zurück. Durch Behandlung mit Wasser kann dieser Antheil zwar leicht ausgezogen werden, bei der weiteren Verarbeitung tritt indess die Schwierigkeit ein, dass das Cyankalium sowohl durch die Kohlensäure der Luft, wie schon durch längere Berührung mit Wasser zersetzt wird, wobei Blausäure und Ammoniak entweichen und im Rückstand kohlensaures und ameisensaures Kali gebildet werden (s. u.). Bleibt die Lösung zu lange mit dem Kohlenstoffeisen in Berührung, so bildet sich überdies wieder Blutlaugensalz, indem ein Antheil Kalium auf Kosten des Sauerstoffs der Luft sich in Kali verwandelt und sein Cyan an Eisen abtritt, welches sich dann als Cyanür in dem Cyankalium auflöst. Das Auslaugen muss daher mit wenigem luftfreien Wasser vorgenommen und die Lösung rasch abfiltrirt werden. Man sucht dann entweder durch Abdampfen in einer Retorte und Abkühlen das Cyankalium zum Krystallisiren zu bringen, oder man schlägt es durch Alkohol aus der Lösung nieder; in jedem Falle wird es darauf durch Auspressen möglichst von der anhängenden, die Verunreinigungen enthaltenden Flüssigkeit befreit. Liebig empfiehlt auch, das Cyankalium durch Kochen mit 60procentigem Weingeist aus dem Kohlenstoffeisen auszuziehen und siedend heifs zu filtriren, worauf das Salz beim Erkalten gröfstentheils herauskrystallisirt.

Bei diesem Verfahren geht der Antheil Cyan, welcher im Blutlaugensalz an Eisen gebunden ist, unbenutzt verloren. Um diesen Verlust zu vermeiden, schlugen die Gebrüder F. und G. Rodgers vor, das Blutlaugensalz mit Zusatz von kohlensaurem Kali zu glühen, wobei das an Eisen gebundene Cyan ebenfalls in Cyankalium übergeht, indem 1 At. Blutlaugensalz und 1 At. kohlensaures Kali beim Glühen sich in 3 At. Cyankalium und 1 At. kohlensaures Eisenoxydul zersetzen. Liebig zeigte darauf, dass das so dargestellte Product cyansaures Kali enthält, dadurch gebildet, dass das Eisenoxydul beim Glühen seinen Sauerstoff an einen Antheil Cyankalium abgiebt und in metallisches Eisen übergeht. Unter der Voraussetzung, dass das kohlensaure Eisenoxydul beim Glühen einfach in seine Bestandtheile zersetzt würde, würde dadurch $1/_6$ des Cyankaliums in cyansaures Kali übergehen; aus 2 At. $(2KCy . FeCy)$ und 2 At. $KO . CO_2$ würden nämlich entstehen 5 At. KCy, 1 At. $KO . CyO$, 2 At. CO_2 und 2 At. metallisches Eisen. Das kohlensaure Eisenoxydul zerfällt indess beim Glühen in Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Eisenoxydoxydul, welches letztere dann durch das Cyankalium reducirt wird, so dass noch etwas mehr als $1/_6$ desselben in cyansaures Kali übergeht. Die Beimengung von cyansaurem Kali ist für die meisten Anwendungen des Cyankaliums ohne Nachtheil, und das Verfahren durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali fand Liebig vorzüglich brauchbar, weil das Product sich einem gröfseren Theile nach durch blofses Ausgiefsen im geschmolzenen Zustande rein erhalten lässt, da das metallische Eisen nicht so voluminös ist wie das Kohlenstoffeisen, und daher weniger von dem Salz in sich zurückhält. Man nimmt dazu auf 8 Th. Blutlaugensalz 3 Th. kohlensaures Kali. Letzteres muss trocken seyn und kein schwefelsaures Kali enthalten, weil dieses beim Glühen durch das Cyankalium zu Schwefelkalium reducirt wird, welches dann das Product verunreinigt. Die bei-

den Salze werden innig gemischt und in einem Tiegel, am besten von Eisen, bei dunkler Rothglühhitze geschmolzen, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten milchweifs erscheint. Dann wird der Tiegel sogleich aus dem Feuer genommen und das geschmolzene Salz in angeführter Art durch Ausgiefsen von dem Eisen getrennt. Bei einiger Vorsicht gelingt es, letzteres vollständig im Tiegel zurückzulassen, das Product ist eisenfrei und, wenn das Glühen zur gehörigen Zeit unterbrochen wurde, vollkommen weifs. Wurde das Glühen dagegen über die angeführte Probe hinaus fortgesetzt, so ist es gewöhnlich grau, die graue Farbe rührt aber, nach Clemm, nicht von Eisen, sondern von beigemengter Kohle her. Nach Clemm [1]) ist in dem Zeitpunkt, wo das Blutlaugensalz gänzlich zersetzt ist und daher eine herausgenommene Probe weifs erscheint, noch ein grofser Theil des kohlensauren Eisenoxyduls unzersetzt, weshalb die Masse auch noch lange nachher eine Gasentwickelung zeigt. Indem das Gas nun bei fortgesetztem Schmelzen durch das glühende Cyankalium aufsteigt, wird es wahrscheinlich zum Theil von demselben reducirt und dadurch Kohle ausgeschieden. Andererseits entstehen dadurch neue Antheile von cyansaurem Kali, dessen Menge übrigens, wenn diese Erklärung die richtige ist, gar nicht nach der gegebenen Formel beurtheilt werden kann, sondern bald mehr, bald weniger wie $\frac{1}{6}$ betragen muss, je nachdem das Schmelzen längere oder kürzere Zeit fortgesetzt wurde. — Das mit dem Eisen in dem Tiegel zurückgebliebene Cyankalium lässt sich, nach Liebig, am besten auf die Weise benutzbar machen, dass man es mit kaltem Wasser auszieht und durch Erwärmen mit Schwefeleisen in Blutlaugensalz verwandelt, welches man krystallisiren lässt, wobei das zugleich entstandene Schwefelkalium in der Mutterlauge bleibt.

Für gewisse Zwecke, bei denen eine Einmengung von Kohle ohne Nachtheil ist, kann das Cyankalium mit Vortheil nach dem Verfahren von Wöhler durch Glühen eines Gemenges von Blutlaugensalz, verkohltem Weinstein und Kohle dargestellt werden (vergl. Th. II. p. 406.).

Am reinsten erhält man das Cyankalium, indem man den Dampf von wasserfreier oder sehr concentrirter Blausäure in eine Auflösung von Kali in starkem Alkohol leitet. Das Cyankalium wird dabei, da es in starkem Alkohol nur sehr wenig löslich ist, sogleich als Krystallpulver ausgeschieden, und ist keiner zersetzenden Wirkung ausgesetzt. Nach Brande und Wiggers, von denen diese Methode herrührt, entwickelt man die Blausäure aus 2 Th. Blutlaugensalz und $1\frac{1}{2}$ Th. englischer Schwefelsäure, die vorher mit 4 Th. Wasser vermischt werden. Die Mischung wird aus einer Retorte destillirt, bis das Kochen anfängt stofsend zu werden, alswann die Blausäure abdestillirt ist. Die Dämpfe leitet man in eine Vorlage, welche eine Auflösung von 1 Th. (nur bis zum Erstarren in der Kälte abgedampftem, nicht geschmolzenem) Kalihydrat in 3 bis 4 Th. 90procentigem oder stärkerem Alkohol enthält. Sie werden unter Wärmeentwickelung absorbirt und das Cyankalium schlägt sich krystallinisch nieder, wodurch der Inhalt der Vorlage sich nach und nach breiförmig verdickt. Wegen der Giftigkeit der Blausäure muss die Vorlage sorgfältig abgekühlt und die Mündung des Retortenhalses dicht über die Oberfläche der Flüssigkeit geführt werden. Nach beendigter Operation bringt man den Krystallbrei auf ein Filter

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 61. p. 250.

und lässt ihn abtropfen. Dann wird das Salz zur Entfernung des anhängenden Kalihydrats wiederholt mit starkem Alkohol gewaschen, ausgepresst und rasch auf einer warmen Platte getrocknet. Den Alkohol kann man durch Destillation über schwach calcinirtem Eisenvitriol rein wieder gewinnen.

Das Cyankalium ist, so wie es durch Glühen von Blutlaugensalz und Ausgiefsen erhalten wird, eine weifse undurchsichtige, auf dem Bruch krystallinische Masse. Beim langsamen Erkalten bildet es würfelförmige Krystalle. Aus der Auflösung in Wasser krystallisirt es in Octaëdern und Cubooctaëdern, die kein chemisch gebundenes Wasser enthalten, aber Mutterlauge in sich einschliefsen, und deshalb beim Erhitzen schwach verknistern. Es reagirt stark alkalisch und besitzt einen alkalischen und zugleich bittern und blausäureartigen Geschmack. Es ist im hohen Grade giftig. Bei dunkler Rothglühhitze schmilzt es zu einem farblosen Liquidum. An der Luft geschmolzen nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in cyansaures Kali, jedoch nur langsam und unvollständig. Bei heftigem Weifsglühen wird es, nach Berzelius, langsam in entweichendes Stickstoffgas und Kohlenstoffkalium zersetzt. An der Luft wird es feucht und zugleich durch die Kohlensäure zersetzt. Es riecht daher beständig schwach nach Blausäure, und bei der Aufbewahrung in unvollkommen verschlossenen Gefäfsen verwandelt es sich nach und nach gänzlich in kohlensaures Kali. In Wasser ist es sehr leicht auflöslich. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich diese Auflösung in einem verschlossenen Gefäfs längere Zeit ohne erhebliche Veränderung aufbewahren, beim Erwärmen wird das aufgelöste Cyankalium aber zersetzt; es zerlegt sich nämlich mit den Bestandtheilen von 4 At. Wasser in Ammoniak und ameisensaures Kali. Wird das Salz wiederholt aufgelöst und eingekocht, so verwandelt es sich unter Austreibung des Ammoniak zuletzt fast ganz in ameisensaures Kali. Hat die Luft dabei Zutritt, so entwickeln sich zugleich Blausäure und Cyanammonium, und der Rückstand enthält dann auch kohlensaures Kali. Das durch Schmelzen von Blutlaugensalz mit kohlensaurem Kali dargestellte Salz bildet beim Auflösen und namentlich beim Erwärmen mit Wasser aufserdem durch Zersetzung des beigemengten cyansauren Kalis, Ammoniak und zweifach-kohlensaures Kali, und zeigt die Eigenschaft, mit Säuren aufzubrausen. In Alkohol ist das Cyankalium wenig löslich und kann dadurch aus seiner wässerigen Lösung gefällt werden. Alkohol von 95 Proc. löst beim Sieden $\frac{1}{80}$ seines Gewichts, Alkohol von 78 Proc. löst etwas mehr, 35procentiger Weingeist löst das Salz dagegen in reichlicher Menge.

Das Cyankalium ist vermöge seiner Neigung, in cyansaures Kali überzugehen, eins der kräftigsten Reductionsmittel. Beim Glühen mit den Oxyden von Blei, Kupfer, Antimon, Zinn, Eisen, Arsenik etc. entzieht es denselben den Sauerstoff und reducirt sie zu Metall. Es kann daher in vielen Fällen mit Vortheil zur Reduction von Metalloxyden etc. benutzt werden, wobei es vor kohlehaltigen Stoffen den Vortheil hat, dass die reducirte Substanz sich nicht mit Kohlenstoff verbinden kann. Auch auf nassem Wege wirkt es reducirend; es fällt z. B. aus einer Alloxanlösung nach einigem Stehen dialursaures Kali. Es reducirt nicht blofs Oxyde, sondern auch Schwefelmetalle, z. B. Schwefelantimon und Schwefelzinn, wobei es, wie beim Zusammenschmelzen mit Schwefel, in Schwefelcyankalium übergeht (Liebig).

Mit den Cyanverbindungen der übrigen Metalle bildet das Cyan-

kalium eine grofse Anzahl Doppelsalze. Es löst daher nicht nur fast alle unlösliche Cyanmetalle, sondern auch viele Oxyde und Schwefelmetalle, namentlich im frisch gefällten Zustande, auf, wobei im ersteren Falle zugleich Kali, im letzteren Schwefelkalium entsteht. Wegen dieser Eigenschaft wurde es von Haidlen und Fresenius als Unterscheidungs- und Trennungsmittel in der analytischen Chemie empfohlen [1]). Die Neigung, solche Doppelsalze zu bilden, ist so grofs, dass es sogar viele regulinische Metalle auflöst, und zwar entweder nur bei Zutritt der Luft, wie bei Silber, Gold, Cadmium, in welchem Falle das Kalium, welches sein Cyan abtritt, sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet, oder sogar bei Luftabschluss, wie bei Eisen, Zink, Nickel etc., in welchem Falle die Oxydation durch Zersetzung von Wasser geschieht, dessen Wasserstoff sich als Gas entwickelt. *Schn.*

Kaliumfluorür, Fluorkalium, *fluoretum kalicum*, flussaures Kali. a) Neutrales, KF. Man erhält es, nach Berzelius, indem man reines oder kohlensaures Kali mit Fluorwasserstoffsäure in geringem Ueberschuss vermischt, dann die Flüssigkeit zur Trockne abdampft und den Rückstand glüht, um die überschüssige Säure wieder zu entfernen. Es ist weifs, schon unter der Glühhitze schmelzbar, von scharf salzigem Geschmack und alkalischer Reaction. An der Luft wird es schnell feucht und zerfliefst. Lässt man seine Auflösung in Wasser in einer flachen Schale bei 35^0 bis 40^0 verdunsten, so kann man es, nach Berzelius, in säulenförmig verlängerten und oft mit trichterförmiger Vertiefung versehenen Würfeln krystallisirt erhalten. Das so angeschossene Salz enthält kein Krystallwasser. Beim Auflösen von Fluorkalium in Wasser findet indess eine geringe Erwärmung statt, es wird also Wasser von dem Salz gebunden, und nach H. Rose kann man es auch mit einem Wassergehalt krystallisirt erhalten, wenn man die wässerige Lösung in einer Platinschale abdampft, bis auf dem Boden Krystalle entstehen, und dann die Flüssigkeit von diesen abgiefst; sie gesteht dann beim Erkalten zu langen strahligen durch einander gewachsenen Krystallen. Diese Krystalle erhält man noch regelmäfsiger, wenn man auf eine starke wässerige Lösung von Fluorkalium eine Schicht Alkohol giefst und das Ganze ruhig stehen lässt, wobei der Alkohol dem Salz allmälig das Wasser entzieht und dieses, in Alkohol wenig löslich, auskrystallisirt. Sie enthalten, nach H. Rose, 39,44 Proc. Wasser, was 4 At. auf 1 A. Fluorkalium entspricht. Wird die Auflösung von Fluorkalium in Glasgefäfsen abgedampft oder aufbewahrt, so wird das Glas angegriffen und an der Oberfläche matt. Wahrscheinlich rührt dies davon her, dass das Salz sich mit dem Wasser zum Theil in Kali und Fluorwasserstoffsäure zersetzt, die dann ihre Wirkung auf das Glas ausübt. Das Fluorkalium hat, nach Berzelius, die Eigenschaft, beim Schmelzen ohne Zersetzung Kieselsäure zu einer klaren Masse aufzulösen, die beim Erkalten trübe wird, und aus welcher Wasser das Fluorkalium mit Zurücklassung der Kieselsäure auszieht. b) Saures Fluorkalium, KF.HF, erhält man, nach Berzelius, indem man Fluorkalium in Fluorwasserstoffsäure auflöst und die Flüssigkeit in einer Platinschale verdampft. Bei einer gewissen Concentration erstarrt sie beim Erkalten zu einer festen durchscheinenden grofsblätterig krystalli-

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 43. p. 129.

nischen Masse. Bei freiwilligem Verdunsten in flachen Gefäfsen krystallisirt die Verbindung in rechtwinklig vierseitigen Tafeln und bei noch langsamerem Verdunsten in mehr tiefen Gefäfsen in Würfeln. Von Wasser wird es leicht gelöst, aber in einer Flüssigkeit, die freie Fluorwasserstoffsäure enthält, ist es sehr wenig auflöslich. In der Hitze schmilzt es, und bei anfangendem Glühen zersetzt es sich in Fluorwasserstoffsäure und zurückbleibendes Fluorkalium. *Schn.*

Kaliumjodür, Jodkalium, *Jodetum Kalicum* (jodwasserstoffsaures Kali, *Kali hydrojodicum*, *Kalium jodatum*) Formel: K I.

Zur Darstellung des Jodkaliums hat man, da dasselbe in beträchtlicher Menge als Arzneimittel gebraucht wird und bei seiner Bereitung hinsichtlich der Gewinnung eines reinen Products gewisse Schwierigkeiten darbietet, mancherlei Wege versucht und daher eine grofse Anzahl verschiedener Methoden in Vorschlag gebracht. Von ihnen sollen diejenigen, welche vorzugsweise als praktisch brauchbar erscheinen, hier näher beschrieben, die übrigen dagegen nur kurz angegeben werden. Dem ihnen zum Grunde liegenden Princip nach lassen sie sich überhaupt in vier Gruppen eintheilen:

1) Verbindung des Jods mit Kalium oder zunächst mit einem anderen Metall, von welchem es dann auf Kalium übertragen wird. Kalium und Jod vereinigen sich, wenn man sie zusammen knetet, schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter starker Erhitzung, bei dem hohen Preise des Kaliums bildet dies indes natürlich kein brauchbares Mittel, das Jodkalium darzustellen. Serullas hat das Kalium in einer wohlfeileren Form anzuwenden gelehrt, nämlich als Antimonkalium, dargestellt durch Glühen von Brechweinstein. Das gepulverte Antimonkalium wird in eine Auflösung von Jod in Weingeist eingetragen, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, dann filtrirt und abgedampft. Das auf dem Filter bleibende Antimon kann, nach Serullas, durch Schmelzen mit Weinstein wieder in Antimonkalium verwandelt und so viele Male benutzt werden. Diese Methode scheint wenig oder gar keinen Eingang gefunden zu haben, dürfte auch wohl, im Vergleich mit anderen, zu kostspielig seyn. Nach einem anderen Vorschlage von Serullas wird Jodantimon, durch gelindes Erhitzen eines Gemenges von Antimon und Jod dargestellt, mit heifsem Wasser behandelt, wodurch basisches Jodantimon unlöslich abgeschieden und antimonhaltige Jodwasserstoffsäure gelöst wird. Ersteres wird mit kohlensaurem Kali ausgekocht, die Flüssigkeit filtrirt und dann mit der Jodwasserstoffsäure neutralisirt. Dieses Verfahren ist nicht zu empfehlen, weil bei der Verbindung von Jod und Antimon eine heftige Erhitzung eintritt, wodurch Jod verloren geht, weil dem basischen Jodantimon nicht alles Jod entzogen wird, und weil ein Antheil Antimon mit in die Lösung geht, welcher durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden werden muss. — Mehr Anwendung findet und verdient das von Baup herrührende Verfahren, Eisenjodür darzustellen, und dasselbe durch kohlensaures Kali zu zersetzen. Man bringt zu diesem Zweck in einer Porcellanschaale oder einem eisernen Kessel Jod mit Wasser und einem Ueberschuss von Eisenfeile (z. B. 2 bis 3 Th. Jod, 1 Th. Eisenfeile und 10 Th. Wasser) zusammen, und erwärmt diese Mischung gelinde, bis die Flüssigkeit die braune Farbe verloren und die blass grünliche Färbung des Eisenjodürs angenommen hat. Sie wird dann

von dem ungelösten Eisen abfiltrirt, nöthigenfalls mit Wasser verdünnt, und mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen, welches man bis zur schwach alkalischen Reaction hinzufügt. Die Fällung geschieht am besten mit der kochend heifsen Flüssigkeit, weil der Niederschlag dann dichter wird. Die Lösung von Jodkalium wird von dem kohlensauren Eisenoxydul abfiltrirt, der Rest derselben durch Auswaschen mit Wasser aus demselben ausgezogen, die gesammte Flüssigkeit vereinigt, und in einer Porcellanschale zu einem geringeren Volum abgedampft; dann fügt man etwas Jodwasserstoffsäure hinzu, bis das freie Alkali neutralisirt ist, und lässt das Jodkalium hierauf durch weiteres Verdampfen und zuletzt durch Hinstellen an einen mäfsig erwärmten Ort krystallisiren. Sollte die Flüssigkeit, trotz des angewandten Ueberschusses an Alkali, Eisen enthalten, so muss sie zur Trockne abgedampft und dann wieder in Wasser gelöst und filtrirt werden, wobei das Eisen als Oxyd zurückbleibt. Diese Methode hat den Uebelstand, dass das Auswaschen des aufgequollenen Niederschlags viel Wasser erfordert, und deshalb eine grofse Flüssigkeitsmenge zu verdunsten ist; auch soll der Niederschlag immer eine gewisse Menge Jod in unlöslicher Verbindung (wahrscheinlich als basisches Eisenjodid, durch den Sauerstoff der Luft entstanden) zurückhalten. Nach dem Vorschlage von Frederking wird, nach anderen Vorschriften, das Eisenjodür vor der Fällung durch Zusatz von Jod gröfstentheils in Jodid verwandelt. Die preufsische Pharmacopoe lässt z. B. 3 Th. Jod durch Behandlung mit Eisen und Wasser in Eisenjodür übergehen, und diesem dann nach dem Filtriren noch 1 Th. Jod hinzufügen, worauf mit kohlensaurem Kali gefällt wird. Der Zweck dabei ist wohl, statt des Eisenoxydul-Niederschlages hauptsächlich das leichter auszuwaschende Eisenoxyd zu erzeugen. Wahrscheinlich schlägt dieses indess noch mehr Jod unlöslich mit nieder. — Nach Le Royer und Dumas bereitet man durch Digeriren von Zink mit Jod und Wasser Jodzink, und zersetzt dasselbe durch kohlensaures Kali. Diese Methode hat indess, nach Mohr [1]), dieselben Uebelstände, wie die vorhergehende, uud steht derselben dadurch nach, dass bei der Bereitung des Jodzinks unter Wasserstoff-Entwickelung ein basisches Salz ausgeschieden und dadurch Jod unbenutzt weggenommen wird.

2) Einwirkung von Jod auf Schwefelkalium, oder auf Schwefelbaryum und Zersetzung des Jodbaryums durch ein geeignetes Kalisalz. Nach dem ursprünglich von Taddei herrührenden, von Duflos u. A. verbesserten Verfahren wird Jod, in Wasser vertheilt, so lange mit einer wässerigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium vermischt, bis die braune Farbe verschwunden ist, dann die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und abgedampft. Das so dargestellte Jodkalium ist meistens schwefelhaltig und diese Methode nicht zu empfehlen. Weit vorzüglicher und sogar eines der besten ist dagegen das Verfahren, zunächst Jodbaryum darzustellen, und dieses durch kohlensaures (nach Liebig) oder schwefelsaures Kali (nach Wittstock) zu zersetzen. Nach Mohr wird das dazu erforderliche Schwefelbaryum nicht erst besonders in Wasser aufgelöst, sondern man nimmt die durch Glühen von Schwerspath mit Kohle dargestellte, noch unzersetzten Schwerspath oder überschüssige Kohle enthaltende Masse, und trägt dieselbe in eine erwärmte

[1]) Commentar zur preufs. Pharm. Bd. II. p. 56.

Mischung von Jod und Wasser, bis die braune Farbe verschwunden ist. Dann fügt man, ohne erst zu filtriren, auf 16 Th. angewandtes Jod 11 Th. schwefelsaures Kali hinzu, welches sich dann in der Mischung mit dem Jodbaryum zersetzt. Man lässt noch eine Viertelstunde kochen, filtrirt dann die Flüssigkeit vom Ungelösten ab, und lässt das Salz daraus krystallisiren.

3) Einwirkung von Jod auf Kali und Glühen des eingetrockneten Salzgemenges. Le Royer und Dumas empfahlen zur Darstellung des Jodkaliums das Verfahren, Jod in Kalilauge anfzulösen, wobei 5 At. Jodkalium und 1 At. jodsaures Kali entstehen, die Flüssigkeit zur Trockne zu verdampfen und den Rückstand zu glühen, wodurch das beigemengte jodsaure Kali unter Entwickelung von Sauerstoffgas ebenfalls in Jodkalium übergeht. Da das jodsaure Kali erst beim Glühen zersetzt wird und die Masse dabei schmilzt und aufschäumt, so erleidet man bei diesem Verfahren leicht einen Verlust durch Verflüchtigung von Jodkalium und Umherspritzen der Masse, auch geschieht es gewöhnlich, dass ein Theil des Kaliums während des Glühens Sauerstoff aufnimmt und das Jod fahren lässt, so dass die Masse nachher freies Kali enthält. Diesen Uebelständen wird abgeholfen, wenn man, nach dem Vorschlag von Orfila, oder, nach Anderen, von Freundt, das Salzgemenge vor dem Erhitzen mit etwas Kohlenpulver vermischt; der Sauerstoff der Jodsäure verbindet sich dann mit der Kohle und entweicht als Kohlensäure, die Oxydation des Kaliums wird also vermieden, und die Zersetzung findet bei geringerer Hitze und ohne heftiges Schäumen statt, so dass kein erheblicher Verlust eintritt. Die so verbesserte Methode verdient, nach Mohr, vor allen übrigen den Vorzug. Um das Jodkalium, namentlich in gröfseren Quantitäten, darnach darzustellen, wird nach demselben Kalilauge in einem gusseisernen Gefäfs gelinde erwärmt und so lange Jod hinzugefügt, bis die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe angenommen hat. Die Lauge muss frei von Kohlensäure seyn, weil sonst zweifach-kohlensaures Kali entsteht, welches durch Jod nicht zersetzt wird; am besten ist es daher, sie frisch zu bereiten und vor der Anwendung nicht erst abzudampfen. Sie muss auch möglichst frei von anderen Salzen seyn, namentlich von Chlorkalium, von welchem das Jodkalium nur schwierig und mit Verlust wieder zu befreien ist. Die mit Jod bis zur gelblichen Färbung versetzte Flüssigkeit wird mit etwa $1/_{10}$ vom Gewicht des angewandten Jods Holzkohlenpulver vermischt, das Ganze zur Trockne abgedampft, der Rückstand durch Zerreiben mit einem Pistill gleichförmig gemischt, und dann in demselben Kessel mit aufgelegtem Deckel einem verstärkten Feuer ausgesetzt, bis die Masse anfängt zu verglimmen. Das Feuer wird zuletzt bis zum Dunkelrothglühen des Bodens verstärkt und die Masse dann erkalten gelassen. Das Jodkalium wird hierauf durch Auslaugen mit Wasser und Filtriren von dem noch vorhandenen Kohlenpulver getrennt und durch Abdampfen, zuletzt durch freiwilliges Verdunsten der Flüssigkeit krystallisirt dargestellt.

4) Einwirkung von Jod auf Kali und Entfernung des Sauerstoffs durch Schwefelwasserstoff. Nach Le Royer und Dumas bereitet man zunächst Jodwasserstoffsäure, indem man Jod in Wasser vertheilt, und Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, bis die braune Farbe verschwunden ist. Die Flüssigkeit wird dann von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, zur

Entfernung des Schwefelwasserstoffs erhitzt, mit Kali neutralisirt und abgedampft. Die Bereitung der Jodwasserstoffsäure ist indess eine langwierige Arbeit, weil der ausgeschiedene Schwefel mit dem Jod zu einer zähen Masse zusammenbackt, so dass der Schwefelwasserstoff nur sehr langsam darauf wirken kann. Sie gelingt zwar schneller, wenn man das Jod in Weingeist auflöst, dann bilden sich aber aus einem Theil Jod und den Bestandtheilen des Weingeistes organische Stoffe, die dem fertigen Product mehr oder weniger einen ihm nicht zukommenden Geruch ertheilen. Nach Turner wird Jod bis zur schwach gelben Färbung in Kalilauge aufgelöst und in diese Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet, bis das jodsaure Kali zu Jodkalium reducirt ist und die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff riecht. Sie wird dann zur Entfernung der letzteren erhitzt, filtrirt und abgedampft. Diese Methode verdient, nach Mohr, keine Empfehlung, weil die Reduction des jodsauren Kalis nur in der Wärme vollständig geschieht, dabei aber zugleich eine gewisse Menge Schwefelsäure entsteht, die das Präparat mit schwefelsaurem Kali verunreinigt. Will man eine dieser Methoden anwenden, so ist es, nach Mohr, am besten, Jod und kohlensaures Kali im Verhältnisse der Mischungsgewichte mit geringem Ueberschuss an ersterem mit lauwarmem Wasser zusammen zu bringen und dann Schwefelwasserstoff hineinzuleiten, bis Entfärbung eingetreten ist, worauf man die Flüssigkeit filtrirt, zur Trockne abdampft, stark erhitzt, wieder in Wasser auflöst und krystallisiren lässt. Das Wesentliche hierbei ist, dass das kohlensaure Kali das Jod in gewissem Grade auflöst, der Schwefelwasserstoff daher beständig gelöstes Jod vorfindet, um darauf wirken und Jodwasserstoffsäure bilden zu können, die sich dann unter Austreibung der Kohlensäure mit dem Kali vereinigt.

Das Jodkalium krystallisirt aus der wässerigen Lösung in Würfeln, die oft verlängert oder zu Trichtern vereinigt sind, zuweilen auch in Octaëdern. Die Krystalle enthalten kein Wasser und sind bald durchsichtig, bald undurchsichtig. Grofs und gut ausgebildet erhält man sie nur, wenn man eine gröfsere Quantität der Auflösung freiwillig verdunsten lässt. Das Salz hat 2,91 bis 3,09 specif. Gewicht. Es schmilzt schon unter der Glühhitze; bei mäfsigem Glühen in offenen Gefäfsen verdampft es und bildet dabei in der Luft einen Rauch. Es hat einen scharfen und salzigen Geschmack und reagirt alkalisch, wahrscheinlich nur durch einen geringen Gehalt an Kali, welches durch den Sauerstoff der Luft gebildet wurde. An der Luft zerfliefst es, jedoch nur, wenn diese sehr feucht ist. Bei seiner Auflösung in Wasser erzeugt es eine starke Kälte, so dass bei einem gewissen Verhältniss des Salzes zum Wasser die Temperatur um 24^0 sinken kann. Bei $12^0,5$ löst sich 1 Th. Jodkalium in 0,735, bei 16^0 in 0,709, bei 18^0 in 0,7 und bei 120^0, dem Siedepunkt der gesättigten Lösung, in ungefähr 0,45 Th. Wasser. Von Weingeist von 0,85 specif. Gew. erfordert es bei $12\frac{1}{2}^0$, 5,5, von absolutem Alkohol dagegen 39 bis 40 Th. zur Auflösung. In heifsem Alkohol löst es sich in gröfserer Menge und krystallisirt daraus beim Erkalten in Nadeln.

Durch Chlor wird das Jodkalium zersetzt unter Ausscheidung von Jod. Leitet man Chlor in die wässerige Lösung, so löst das Jod sich im Ueberschuss desselben wieder auf, und die gelbe Flüssigkeit enthält dann, nach Filhol, eine krystallisirbare Verbindung von Dreifach-Chlorjod mit Chlorkalium ($K\text{Cl} . I\text{Cl}_3$). Salpetersäure zersetzt das Jodkalium un-

ter Ausscheidung von Jod, während andere Säuren nur farblose Jodwasserstoffsäure frei machen, aus der indess an der Luft auch bald Jod ausgeschieden wird. Beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure entweicht zuerst Jodwasserstoffsäure, dann, bei gröfserer Concentration, Jod unter Bildung von schwefliger Säure. Beim Destilliren mit Schwefelsäure und Braunstein entweicht nur Jod. In Wasserdampf geglüht, entwickelt das Jodkalium Jodwasserstoffsäure und verwandelt sich zum Theil in Kali. Durch Schmelzen mit chlorsaurem Kali geht es in jodsaures Kali über.

Das Jodkalium kann in Folge seiner Bereitungsart mit verschiedenen anderen Salzen verunreinigt seyn. Beigemengtes kohlensaures Kali giebt durch die gröfsere Neigung zum Zerfliefsen und durch das Aufbrausen mit Säuren, schwefelsaures Kali durch den Niederschlag mit Barytsalzen sich zu erkennen. Jodsaures Kali, eine häufige Verunreinigung, entdeckt man durch Vermischen der Auflösung mit Weinsteinsäure, wobei die Flüssigkeit bei reinem Jodkalium farblos bleibt, bei Gegenwart von jodsaurem Kali dagegen sich gelblich oder bräunlich färbt, weil dann Jodsäure und Jodwasserstoffsäure frei werden, die sich sogleich zu Jod und Wasser zersetzen. Diese Reaction muss aber sogleich beobachtet werden, weil beim Stehen auch durch den Sauerstoff der Luft alsbald Jod aus der Jodwasserstoffsäure abgeschieden wird. Damit dies nicht schon durch den Luftgehalt des Wassers geschehe, kann man die Flüssigkeiten auch vor dem Zusammenmischen auskochen. Beimengung von Chlorkalium und Chlornatrium entdeckt man, indem man die Lösung mit salpetersaurem Silber ausfällt, den Niederschlag abfiltrirt und auswäscht, und dann noch feucht mit Ammoniak übergiefst, welches das Chlorsilber auflöst, während das Jodsilber darin fast unlöslich ist. Um zu sehen, ob sich Chlorsilber gelöst hat, filtrirt man die Flüssigkeit von dem Jodsilber ab, und sättigt das Ammoniak durch eine Säure, worauf das Chlorsilber sich ausscheidet. Da das Jodsilber indess in Ammoniak nicht ganz unlöslich ist, so erhält man auch bei reinem Jodkalium eine schwache Trübung, und sehr kleine Mengen von Chlormetallen sind daher auf diese Art nicht sicher zu erkennen. Berzelius empfiehlt, das Jod durch salpetersaures Palladiumoxyd aus der Lösung niederzuschlagen, worauf in der filtrirten Flüssigkeit auch die kleinste Menge Chlor durch Silberlösung erkannt werden kann. Das Palladium kann aus dem Niederschlag durch Ausglühen wieder gewonnen werden.

Maroseau hat ein Prüfungsverfahren für Jodkalium angegeben, welches darauf beruht, dass bei Zusatz von Quecksilberchlorid zu aufgelöstem Jodkalium im Anfange kein bleibender Niederschlag entsteht, weil das gebildete Jodquecksilber mit dem Jodkalium ein lösliches Doppelsalz bildet, dass aber, wenn das Jodkalium sich ganz in dieses Doppelsalz verwandelt hat, bei fernerem Zusatz des Quecksilbersalzes Jodquecksilber gefällt wird. Man vermischt eine gewogene Menge aufgelösten Jodkaliums mit Quecksilberchlorid, bis ein dauernder Niederschlag zu entstehen anfängt, bestimmt die Menge des verbrauchten Quecksilberchlorids, und beurtheilt darnach den Gehalt des geprüften Salzes. Diese Methode scheint indess nicht zuverlässig zu seyn, weil zwischen Quecksilberjodid und Jodkalium mehrere Verbindungsverhältnisse existiren, und es unsicher ist, welche von ihnen in jedem Fall entsteht.

Das Jodkalium hat die Eigenschaft, noch mehr Jod aufzunehmen, und dadurch noch zwei Verbindungen des Kaliums mit Jod, nämlich: $K I_2$ und $K I_3$ zu bilden, denen keine bekannten Verbindungen mit dem

Chlor entsprechen. Das Zweifach-Jodkalium, KI_2, bildet sich, nach Gay-Lussac, wenn eine Lösung von 1 Th. Jodkalium in der vierfachen Wassermenge mit 0,765 (1 Aeq.) Jod zusammengebracht wird. Das Jod löst sich schnell auf und bildet eine rothbraune Flüssigkeit. Bei gröfserer Verdünnung mit Wasser geschieht die Auflösung langsamer, es wird dann aber auch von überschüssigem Jod immer genau 1 Aeq. aufgelöst. Im festen Zustande ist die Verbindung nicht bekannt, indem das aufgenommene Jod beim Abdampfen sich verflüchtigt. Dreifach-Jodkalium, KI_3, entsteht, nach Baup, wenn Jodkalium in einem gleichen Gewicht Wasser aufgelöst und die Flüssigkeit mit mehr Jod, als sie aufzulösen vermag, macerirt wird. Dabei werden dann 2 Aeq. Jod aufgenommen, und man erhält eine schwarzbraune, im reflectirten Lichte metallglänzende, in dünnen Schichten dunkelroth durchscheinende Flüssigkeit. Verdünnt man sie mit Wasser, so wird Jod in krystallinischen Blättchen abgeschieden, und in der Lösung bleibt die vorhergehende Verbindung.

Das Jodkalium bildet ferner eine merkwürdige Verbindung mit arseniger Säure. Man erhält dieselbe, nach Emmet, wenn Jodkalium mit arseniger Säure gekocht, oder wenn Jod zu einer Lösung von neutralem arsenigsauren Kali hinzugefügt wird. Sie schlägt sich beim Erkalten nieder, und bildet ein weifses, in kochendem Wasser etwas lösliches Pulver. Bei 380° wird sie zersetzt und die arsenige Säure daraus sublimirt. Sie besteht, nach Emmet, aus $KI + 3AsO_3$. *Schn.*

Kaliumlegirungen. Antimon und Kalium vereinigen sich leicht mit einander unter Feuerentwickelung. Am leichtesten erhält man das Antimonkalium, indem man ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle, oder statt dessen verkohlten Weinstein mit gepulvertem Antimon oder Antimonoxyd glüht. Die auf diese Weise aus gleichen Gewichtstheilen Antimon und verkohltem Weinstein durch starkes Rothglühen dargestellte Verbindung enthält, nach Vauquelin, ungefähr 5 Proc. Kalium. Eine sehr kaliumreiche Verbindung erhält man, nach Serullas, durch Glühen von Brechweinstein; dieser muss aber entweder mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Salpeter gemischt oder er muss zuvor an der Luft geröstet werden, bis er ins Glimmen gekommen ist, weil sonst eine pyrophorische schwarze Masse erhalten wird. Das Antimonkalium ist grauweifs, von fein körnigem Bruch; mit dem Hammer lässt es sich etwas platt schlagen, wobei viele Funken entstehen. An der Luft oxydirt es sich schnell, und muss deshalb unter Steinöl aufbewahrt werden. In Wasser entwickelt es Wasserstoffgas. Enthält das Antimon Arsenik, so ist dasselbe mit Arsenikwasserstoffgas gemengt. Arsenik und Kalium vereinigen sich direct ebenfalls unter starker Erhitzung. Die Verbindung beider entsteht auch, nach Gay-Lussac und Thénard, durch Erhitzen von Kalium in Arsenikwasserstoffgas. Sie hat dann die Zusammensetzung K_3As und bildet eine braune, nicht metallglänzende Masse. Mit Wasser entwickelt sie Arsenikwasserstoffgas, aber dem Volum nach nur halb so viel, wie das darin enthaltene Kalium Wasserstoffgas entwickeln würde; zugleich bildet sich Wasserstoff-Arsenik. Blei und Kalium geben durch Glühen von verkohltem Weinstein mit Bleioxyd eine graue, spröde Legirung, die mit Wasser aufbraust und Wasserstoffgas entwickelt. Eisen wird durch Aufnahme von Kalium (welche oft bei der Kaliumbereitung aus Kalihydrat und Eisen stattfindet, wenn

sich im unteren Ende des Flintenlaufs Eisenstücke befinden) weifser und zugleich mehr dehnbar, weich und leichter schmelzbar, an der Luft sich schnell oxydirend. Kupfer, mit verkohltem Weinstein geglüht, nimmt, nach Karsten, höchstens 0,13 Proc. Kalium auf und wird dadurch in der Hitze etwas weniger ductil. Platin und Kalium verbinden sich, nach H. Davy, unter Erglühen zu einer spröden glänzenden Legirung. Quecksilber und Kalium lassen sich, nach Berzelius, am besten auf die Weise vereinigen, dass man sie unter Steinöl zusammenschmilzt. Versucht man, sie für sich in einer Glasröhre zusammenzuschmelzen, so entsteht durch ihre Vereinigung so viel Wärme, dass die Masse mit einem Knall herausgeworfen wird. Kalium-Amalgam entsteht auch, wenn Kali in concentrirter Lösung durch den galvanischen Strom zersetzt wird, indem man Quecksilber als negativen Pol anwendet (s. d. Art. Kalium). 1 Th. Kalium giebt, nach Davy, noch mit 70 Th. Quecksilber ein in der Kälte festes, mit mehr als 70 Th. ein flüssiges Amalgam; nach Gay-Lussac und Thénard wird auch das Amalgam mit 96 Th. Quecksilber noch in der Kälte fest und krystallinisch, das mit 140 Th. dagegen flüssig; nach Böttger wird es erst mit 200 Th. Quecksilber in der Kälte dickflüssig. Das Kalium-Amalgam krystallisirt, nach Berzelius, in Würfeln. Es verliert sein Quecksilber schon unter der Glühhitze. In trockener Luft bedeckt es sich, nach Berzelius, mit einer graubraunen Rinde, die aus Kaliumsuboxyd und Quecksilberoxydul besteht. Mit Wasser befeuchtet, zersetzt es dieses mit Heftigkeit, und es entsteht Kali und Quecksilberoxyd, wenn das Amalgam viel Kalium enthielt, im anderen Falle nur Quecksilberoxydul. Wird es ins Wasser geworfen, so oxydirt sich nur das Kali und das Quecksilber bleibt metallisch zurück. Das Kalium-Amalgam löst andere Metalle auf und amalgamirt sogar die Oberfläche von Eisen und Platin. Silber und Gold lassen sich, nach Davy, in der Hitze mit Kalium verbinden; durch Wasser wird in der Verbindung das Kalium oxydirt und aufgelöst, mit Zurücklassung des anderen Metalls. Selen- und Tellurkalium s. im Art. Kalium telluret und -seleniet. Wismuth kann direct oder durch Glühen mit verkohltem Weinstein, mit Kalium verbunden erhalten werden. Die Verbindung entzündet sich oft an der Luft, namentlich beim Reiben oder Zerstofsen, und zersetzt das Wasser mit Heftigkeit, Wismuth zurücklassend. Die Legirungen mit Zinn und Zink zeigen ein ähnliches Verhalten. *Schn.*

Kaliumoxyd
Kaliumoxydhydrat } s. Kali.

Kaliumsalze. Vom Kalium kennt man nur ein salzfähiges Oxyd, das Kali; mit den Sauerstoffsäuren bildet dasselbe die Kalisalze. Unter den Schwefelverbindungen des Kaliums ist nur das dem Kali in der Zusammensetzung entsprechende Einfach-Schwefelkalium eine Basis; es vereinigt sich mit den Sulfiden und bildet damit die Schwefelsalze des Kaliums. Diesen entsprechend entstehen durch Vereinigung des Einfach-Selen- und Tellurkaliums mit den Selen- und Tellurverbindungen der elektro-negativen Elemente Selen- und Tellursalze, die indess beide wenig bekannt sind. Mit den Salzbildern verbindet das Kalium sich durchgehends nur in einem Verhältniss, nämlich 1 At. Metall mit 1 Aeq. des Salzbilders, und bildet demnach nur eine Reihe von Haloidsalzen; beim

Brom und Jod kennt man indess auch die dem Kaliumsuperoxyd entsprechenden Verbindungen KBr_3 und KI_3, und aufserdem die Verbindungen KB_2 und KI_2, beide sind indess von sehr geringer Beständigkeit. Das Kalium hat unter den Metallen im Allgemeinen die gröfste Verwandtschaft zu den elektronegativen Stoffen, seine Salze werden daher durch andere Metalle oder deren Oxyde, Schwefelverbindungen etc. durchgehends nicht zersetzt, im Gegentheil ist es selbst im Stande, als Metall, Oxyd etc., die meisten anderen Salze zu zersetzen und die Säure oder überhaupt den elektronegativen Bestandtheil sich anzueignen. Es hält daher die mit ihm vereinigten Stoffe mit grofser Kraft gebunden, so dass sie, wenn sie an sich flüchtig oder durch Hitze zersetzbar sind, in Verbindung mit Kalium entweder gar nicht durch Hitze ausgetrieben oder zersetzt werden, oder doch einer weit stärkeren Hitze widerstehen, wie in Verbindung mit den meisten anderen Metallen. Die schwächeren Säuren und Salzbilder, oder überhaupt die Stoffe von nicht sehr stark elektronegativer Tendenz sind deshalb auch nicht im Stande, die elektropositiven Eigenschaften des Kaliums aufzuheben; die Salze, die es mit solchen Stoffen bildet, reagiren daher mehr oder weniger stark alkalisch, und nur die Salze der stärkeren säureartigen Stoffe sind neutral. Die meisten Kaliumsalze sind farblos; gefärbt sind nur die von solchen elektronegativen Stoffen, die an sich gefärbt sind oder doch farbige Salze bilden, und diese besitzen dann die Farbe, welche diesen Salzen mit farblosen Basen im Allgemeinen zukommt. In Wasser sind sie gröfstentheils leicht löslich, und manche haben die Eigenschaft, an der Luft durch Aufnahme von Wasser zu zerfliefsen, während die Natriumsalze im Allgemeinen mehr luftbeständig sind. Andererseits ist das Kalium mehr als das Natrium geneigt, mit gewissen Säuren schwer lösliche Salze zu bilden. Unlösliche Salze bildet das Kalium nur mit den sehr schwachen und in Wasser unlöslichen Säuren, und in diesem Falle sind auch meist nur die sauren Salze unlöslich oder schwer löslich, während die neutralen meist von Wasser gelöst werden. Die Mehrzahl der Kaliumsalze ist krystallisirbar; das Kalium bildet aber häufiger nicht oder schwer krystallisirbare Salze, als das Natrium. Sie krystallisiren auch im Allgemeinen häufiger ohne Gehalt an Krystallwasser, und haben seltener die Eigenschaft zu verwittern, als die Natriumsalze. Die meisten Kaliumsalze sind in der Glühhitze schmelzbar und feuerbeständig, sofern nicht die Säure ausgetrieben oder zersetzt wird; am wenigsten feuerbeständig sind die Haloidsalze, sie verdampfen bei starkem Glühen ohne Zersetzung.

Um das Kalium in seinen Salzen zu erkennen, bedient man sich, sofern dieselben in Wasser löslich, oder, wenn dies nicht der Fall, nachdem sie durch geeignete Mittel aufgelöst und vorbereitet, z. B. die Schwefelsalze durch Zusatz einer Säure zersetzt sind etc., folgender Reactionen. Weinsteinsäure bewirkt in der Lösung der Kaliumsalze einen weifsen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsteinsauren Kali. In vielem Wasser ist derselbe löslich, er entsteht daher nur, wenn die Flüssigkeiten einigermafsen concentrirt sind. Von Alkalien wird er leicht aufgelöst und durch Zusatz einer Säure wieder hervorgebracht; in einem gröfseren Ueberschuss starker Säuren ist er jedoch ebenfalls löslich. Ammoniaksalze geben mit Weinsteinsäure einen ähnlichen Niederschlag, man muss daher, bevor man mit Weinsteinsäure reagirt, das etwa vorhandene Ammoniaksalz durch Abdampfen und Glühen entfernen. Mit Platinchlorid geben die Kaliumsalze einen gelben, krystallinischen und sich

schnell absetzenden Niederschlag von Kaliumplatinchlorid. In einer gröſseren Menge Wasser ist dieses Salz ebenfalls löslich, in verdünnten Lösungen wird daher durch Platinchlorid auch kein Niederschlag hervorgebracht, er entsteht dann aber, wenn man die Flüssigkeit stark abdampft. In Alkohol ist der Niederschlag unlöslich. Kleine Mengen eines Kaliumsalzes können daher, wenn dasselbe in Alkohol löslich ist, durch Vermischen der weingeistigen Lösungen erkannt werden. Ammoniaksalze geben mit Platinchlorid einen ganz ähnlichen Niederschlag, diese Reaction erfordert daher dieselbe Rücksicht wie die mit Weinsteinsäure. Kieselfluorwasserstoffsäure giebt mit Kaliumsalzen einen weiſsen Niederschlag von Kieselfluorkalium. Dieser Niederschlag ist, namentlich wenn er in einer etwas verdünnten Auflösung entstand, sehr gelatinös und durchscheinend, und daher erst deutlich zu erkennen, nachdem er sich aus der Flüssigkeit abgesetzt hat. Natriumsalze geben mit Kieselfluorwasserstoffsäure einen ähnlichen Niederschlag, jedoch nur in concentrirterer Lösung, und der Natriumniederschlag besteht, nach Berzelius, aus regelmäſsigen mikroskopischen Krystallen, der Kaliumniederschlag ist dagegen amorph. Durch Pikrinsalpetersäure (Kohlenstickstoffsäure), in Weingeist gelöst, entsteht in den Auflösungen der Kaliumsalze ein hellgelblicher krystallinischer Niederschlag von pikrinsalpetersaurem Kali. Derselbe entsteht noch in Lösungen von solcher Verdünnung, dass sie durch Platinchlorid nicht mehr gefällt werden. Ueberchlorsäure bewirkt mit den Kaliumsalzen, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, einen Niederschlag von überchlorsaurem Kali; Natron und Ammoniak werden dadurch nicht gefällt. Schwefelsaure Thonerde giebt mit den Kaliumsalzen, insofern nicht die Säure derselben mit der Thonerde ein unlösliches Salz bildet, einen krystallinischen Niederschlag von Alaun. jedoch nur bei groſser Concentration. Die verdünnte Mischung giebt durch Verdampfen octaëdrische Alaunkrystalle. Diese Reaction zeigen indess auch die Ammoniaksalze.

Um mittelst des Löthrohrs die Kaliumsalze zu erkennen, löst man, nach Harkort, etwas Nickeloxyd in Borax auf, so dass ein gelbliches Glas entsteht, und schmilzt dann etwas von dem zu prüfenden Salz mit diesem Glas zusammen. Enthält es Kalium, so färbt sich das Glas dadurch bläulich. Je geringer der Kaliumgehalt des Salzes ist, desto weniger Nickeloxyd muss dem Borax zugesetzt werden. Nach Fuchs lassen sich die Kaliumsalze besser auf die Weise erkennen, dass man etwas davon auf dem Oehr eines Platindrahts erhitzt, indem man die Spitze der inneren Flamme darauf richtet, wobei die äuſsere Flamme sich dann violett färbt. Die Reaction tritt indess nicht bei allen Kaliumsalzen gleich deutlich ein; am besten zeigt sie sich bei den Haloidsalzen. Die Kaliumsalze haben auch die Eigenschaft, beim Uebergieſsen mit Alkohol und Anzünden desselben die Flamme bläulich oder violett zu färben, diese Färbung zeigt sich aber auch nicht bei allen gleich deutlich. *Schn.*

Kaliumseleniet, Selenkalium. Das Selen verbindet sich mit dem Kalium wahrscheinlich in eben so vielen Gewichtsverhältnissen wie der Schwefel, diese Verbindungen sind indess bis jetzt noch nicht im Einzelnen dargestellt und untersucht. Das Einfach-Selenkalium, welches eine Selenbase ist, ist für sich noch nicht bekannt; wahrscheinlich lässt es sich am besten durch Reduction von selenigsaurem oder selensaurem Kali mit Kohle oder Wasserstoffgas darstellen. Beim Zusammen-

schmelzen von Selen mit Kalium verbinden sich beide Stoffe unter Feuerentwickelung und bilden eine stahlgraue, metallisch aussehende, krystallinische Masse, die von Wasser ohne Gasentwickelung mit dunkel rothbrauner Farbe gelöst wird. Säuren entwickeln aus dieser Lösung Selenwasserstoff und schlagen Selen nieder, wonach diese Masse eine höhere Selenstufe ist. Nimmt man absichtlich einen Ueberschuss von Kalium, so wird die Masse zum Theil mit Explosion herausgeworfen, und das Product löst sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, giebt aber auch keine farblose, sondern eine blassrothe Lösung. Beim Zusammenschmelzen von Selen mit Kalihydrat in einem Glasgefäfs entsteht ein Gemenge von 2 At. Selenkalium (von nicht bestimmtem Selengehalt) und 1 At. selenigsaurem Kali. Dasselbe ist an der Oberfläche dunkelbraun, auf der dem Glase zugekehrten Seite dagegen zinnoberroth, löst sich in Wasser mit rothbrauner Farbe auf und wird an der Luft langsam feucht. Es hat im Geruch und Geschmack die gröfste Aehnlichkeit mit Schwefelleber. Säuren schlagen daraus Selen nieder. Dieselbe oder eine ähnliche Verbindung entsteht, wenn pulverförmiges Selen durch Kochen in concentrirter Kalilauge gelöst wird. Beim Erhitzen von Selen mit trockenem kohlensauren Kali wird die Kohlensäure ausgetrieben, und es entsteht ebenfalls ein Gemenge von Selenkalium mit selenigsaurem Kali. Dasselbe ist aber schwarz und weniger schmelzbar und wird von wenigem Wasser mit dunkelbrauner Farbe aufgelöst, von mehr Wasser dagegen in sich ausscheidendes Selen und in eine niedrigere Selenstufe zersetzt, die mit hellerer Farbe gelöst bleibt. Beim Stehen an der Luft wird aus sämmtlichen Lösungen des Selenkaliums das Selen als rothes Pulver ausgeschieden (Berzelius). *Schn.*

Kaliumsuboxyd, *Suboxydum Kalicum.* Wahrscheinliche Formel: K_2O. Es bildet sich, nach H. Davy und Gay-Lussac und Thénard, wenn Kalium in einer Quantität Luft, deren Sauerstoff zu seiner Verwandlung in Kali nicht hinreicht, in dünnen Blättchen liegen gelassen oder darin erhitzt wird. Man erhält es auch, indem man Kalium mit Kali zusammenschmilzt, oder, nach Berzelius, indem man Kalium mit $1\frac{1}{5}$ seines Gewichts Kalihydrat zu einer Temperatur, die 300^0 nicht übersteigt, erhitzt. Es bildet eine bläulich-graue, nicht metallglänzende spröde Masse, ist leicht schmelzbar, und verbrennt bei geringem Erhitzen an der Luft, oft schon bei $+ 20^0$ bis 25^0, zu Kaliumsuperoxyd. In Berührung mit Wasser entwickelt es Wasserstoffgas, und verwandelt sich, ohne dass ein Verbrennen eintritt, in Kalihydrat. Erhitzt man es im Vacuum auf Platin oder Eisen bis zum Weifsglühen, so zersetzt es sich in Kalium, welches sich verflüchtigt, und in zurückbleibendes Kali. *Schn.*

Kaliumsulfhydrat, *Sulfhydras Kalicus,* Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, Hydrothion-Schwefelkalium. Formel: $KS.HS$. Dieses Schwefelsalz entsteht, wenn metallisches Kalium in Schwefelwasserstoffgas erhitzt wird; es zeigt dabei eine lebhafte Verbrennung und verwandelt sich zunächst unter Freiwerden von Wasserstoffgas in Einfach-Schwefelkalium und dann in diese Verbindung (Gay-Lussac und Thénard). Mit geringeren Kosten erhält man es, nach Berzelius, indem man kohlensaures Kali in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhitzt. Man bringt dasselbe zu die-

sem Zweck in eine tubulirte Retorte und leitet durch den Tubus Schwefelwasserstoffgas, bis die Luft ausgetrieben ist. Dann wird die Retorte unter fortwährendem Hindurchleiten von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, bis das Salz zu glühen anfängt. Es wird dabei schwarz und zunehmend flüssiger und die Kohlensäure wird unter Brausen ausgetrieben. Wenn das Kochen aufhört und kein Wasser mehr entweicht, ist die Operation beendet. Man lässt dann noch Schwefelwasserstoffgas durchströmen, bis das Salz erkaltet ist. Es ist im geschmolzenen Zustande schwarz, aber nach dem Erkalten weifs und krystallinisch, oder, wenn die Luft Zutritt hatte, schwach gelblich. — Auf nassem Wege erhält man diese Verbindung, indem man in eine Auflösung von reinem kohlensäurefreien Kali Schwefelwasserstoffgas leitet, bis die Flüssigkeit darnach riecht und den Ueberschuss desselben durch Kochen wieder austreibt. Dabei muss indess, um die Beimengung von Zweifach-Schwefelkalium zu verhindern, die Luft möglichst abgehalten werden; am besten bringt man die Kalilösung in eine tubulirte Retorte, und leitet zuerst einen Strom von Wasserstoffgas hindurch, in welchem auch das Auskochen vorgenommen wird. Bei Abschluss der Luft bleibt die Flüssigkeit vollkommen farblos. Wird sie im Wasserstrom genügend abgedampft und dann erkalten gelassen, so krystallisirt das Kaliumsulfhydrat in grofsen, ungefärbten, vier- oder sechsseitigen zugespitzten Prismen. Es schmeckt scharf alkalisch, bitter und zerfliefst an der Luft. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst. Durch Säuren, auch durch Kohlensäure, wird es unter Entwickelung von 2 At. Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Sulfide, wie z. B. Schwefelarsenik, lösen sich darin auf, wobei 1 At. Schwefelwasserstoff frei wird. Auch gepulverter Schwefel treibt aus der warmen und concentrirten Lösung den Schwefelwasserstoff aus und bildet bei hinreichender Menge Fünffach-Schwefelkalium. In einer kalten und verdünnten Lösung wird umgekehrt das Fünffach-Schwefelkalium, wenigstens partiell, durch Schwefelwasserstoff zersetzt unter Füllung von Schwefel. An der Luft verwandelt das Kaliumsulfhydrat sich zunächst in Zweifach-Schwefelkalium und dann in unterschwefligsaures Kali. *Schn.*

Kaliumsulfocyanhydrat — Kaliumsulfurenat (B.); Hydrothioschwefelcyankalium (Gmelin) — $K.C_2NHS_2$.

Das entsprechende Ammoniumsalz (s. d. Supplement S. 159) wird in concentrirter wässeriger Lösung mit einer zur Zersetzung nicht hinreichenden Menge Kalilauge versetzt, und die schwach erwärmte Flüssigkeit ins Vacuum über Schwefelsäure gebracht. Ist auf diese Weise das Ammoniak entfernt, so wird mehr Kali zugesetzt und dies so oft wiederholt, bis eine völlige Zersetzung des Ammoniaksalzes Statt gefunden hat, und der Rückstand nach mehrtägigem Stehen im Vacuum Curcumapapier dauernd bräunt. Darauf im Vacuum vollkommen zur Trockne eingedampft, erhält man das Salz als eine weifse Krystallmasse, die sich im Wasser und Alkohol leicht löst. Die wässerige Lösung verwandelt sich noch unter der Siedhitze und Absatz von Schwefel in Schwefelcyankalium. *H. K.*

Kaliumsulfocyanür, Schwefelcyankalium, schwefelblausaures Kali, Rhodankalium (Berzelius). Formel: $K.C_2NS_2$. Das Kaliumsulfocyanür entsteht, wenn Cyankalium mit Schwefel oder Schwefelmetallen zusammen geschmolzen oder in wässe-

riger Lösung mit Schwefel digerirt wird. Nach Wöhler bildet es sich auch, wenn Cyangas in aufgelöstes Schwefelkalium geleitet oder letzteres in dem Gase geglüht wird. Das Zweifach-Schwefelkalium verwandelt sich dabei geradezu in Sulfocyanür, bei den höheren Schwefelungsstufen dagegen wird Schwefel abgeschieden. Man erhält es ferner, nach Duflos, wenn man Cyanquecksilber in Auflösung durch Dreifach-Schwefelkalium zersetzt; dabei wird Schwefelquecksilber gefällt und 2 At. Schwefel treten mit dem Kalium und Cyan zusammen. Aus Berlinerblau wird es dagegen auf diese Art nicht gebildet, sondern dabei entsteht nur Ferrocyankalium. Gewöhnlich bereitet man es dadurch, dass man Blutlaugensalz in einem gläsernen Kolben mit der Hälfte seines Gewichts Schwefel erhitzt, bis die Masse ganz flüssig geworden ist und eine Probe davon mit einem aufgelösten Eisenoxydsalze nicht mehr eine blaue, sondern eine blutrothe Farbe giebt. Der Schwefel verbindet sich dabei bei einer weit unter der Glühhitze liegenden Temperatur erst mit dem Cyankalium, und dann mit dem Cyaneisen, und verwandelt beide in Sulfocyanüre. Durch weiteres Erhitzen wird jedoch das Eisensulfocyanür zersetzt; es zerlegt sich nämlich, nach Liebig, in Schwefeleisen, Mellan (C_6N_4) und Schwefelkohlenstoff ($4(Fe.C_2NS_2) = 4FeS + C_6N_4 + 2CS_2$). Den Schwefelkohlenstoff sieht man aus der schmelzenden Masse entweichen und mit blauer Flamme verbrennen. Diese Zersetzung lässt sich wahrscheinlich durch gelindes Erhitzen aufhalten, gewöhnlich ist sie aber zu dem Zeitpunkt, wo das Cyankalium gänzlich in Sulfocyanür übergegangen ist, schon weit fortgeschritten, und der gröfste Theil des Eisensulfocyanürs zerstört. Wird die Masse dann mit Wasser behandelt, so bleibt Schwefeleisen ungelöst, und in der Flüssigkeit erhält man Kaliumsulfocyanür und mehr oder weniger Eisensulfocyanür gelöst, wesshalb sie an der Luft roth wird, durch Umwandelung des letzteren in Sulfocyanid. Durch Fällung mit kohlensaurem Kali kann zwar das Eisensalz zersetzt und alles in Kaliumsulfocyanür verwandelt werden, man verliert dann aber doch das ganze bei der Zersetzung des Eisensulfocyanürs zerstörte Cyan, und aufserdem enthält das Salz noch eine fremde Beimengung, nämlich Mellankalium, welches aus dem Mellan und einem Antheil Kaliumsulfocyanür gebildet wurde. Zweckmäfsiger ist es daher, nach der Vorschrift von Liebig, dem Gemenge von Blutlaugensalz und Schwefel noch kohlensaures Kali hinzu zu fügen, wodurch sowohl diese Beimengung vermieden, als auch das an Eisen gebundene Cyan in Kaliumsulfocyanür verwandelt wird, während man andererseits die Flüssigkeit sogleich eisenfrei erhält. Man nimmt dazu 46 Th. (1 At.) entwässertes Blutlaugensalz, 17 Th. (fast 1 At.) kohlensaures Kali und 32 Th. (8 At.) Schwefel, mischt diese Stoffe innig, und erhitzt sie in einem Tiegel, bis das Aufblähen nachgelassen hat und die Masse ruhig fliefst. Zuletzt verstärkt man die Hitze bis zum schwachen Rothglühen. Die Luft muss dabei möglichst abgehalten werden, um die Bildung von cyansaurem Kali zu vermeiden. Die Masse besteht dann aus Kaliumsulfocyanür, schwefelsaurem Kali und Doppelt Schwefeleisen; sie enthält weder Mellankalium noch kohlensaures Kali. Man kocht sie nach dem Erkalten mit Alkohol aus und lässt das Kaliumsulfocyanür daraus krystallisiren. Es bildet farblose lange Säulen und Nadeln, die meist stark gestreift und an den Enden vierflächig zugespitzt sind. Die Krystalle sind wasserfrei. Es schmeckt kühlend salzig, ähnlich wie Salpeter. Nach Vogel wirkt es narkotisch giftig. An der

Luft wird es feucht und von Wasser und Weingeist leicht aufgelöst. Bei seiner Auflösung in Wasser entsteht eine starke Temperaturerniedrigung. Es schmilzt schon lange vor dem Glühen zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Beim Schmelzen an feuchter Luft wird es zersetzt, es entweichen Kohlensäure und Ammoniak, und im Rückstand bildet sich Schwefelkalium. Auch in wässeriger Lösung wird es, namentlich in der Wärme, nach und nach unter Bildung von Ammoniak zersetzt. Bei der Zersetzung durch Salzsäure liefert es neben anderen Produkten Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure, durch Behandlung mit Chlor im trockenen Zustande Mellan, durch Behandlung mit Chlor in wässeriger Lösung sowie durch Salpetersäure sogenanntes Schwefelcyan (s. diese Art.).

Schn.

Kaliumsulfuret, Schwefelkalium, *Sulfuretum kalicum.* Es war schon in früher Zeit bekannt, dass Schwefel sich in Kalilauge auflöst, und dass beim Erhitzen von Schwefel mit kohlensaurem Kali die Kohlensäure ausgetrieben und eine braune, in Wasser lösliche Masse gebildet wird. Man nannte diese Masse wegen ihrer Farbe Schwefelleber, *hepar sulphuris*, und hielt sie für eine Verbindung von Kali mit Schwefel. Berthollet zeigte zuerst, dass die Auflösung derselben schwefelsaures Kali enthalte, nahm aber an, dass dieses erst bei der Auflösung durch Zersetzung von Wasser entstehe, und dass der Wasserstoff mit einem anderen Theil Schwefel Schwefelwasserstoff bilde, welcher dann zugleich mit Schwefel das Kali sättige und ein wasserstoffgeschwefeltes Schwefelkali bilde. Vauquelin und Gay-Lussac stellten darauf 1818 viele Versuche an, und suchten zu zeigen, dass die Schwefelleber eine Verbindung von Kalium mit Schwefel enthalte und die Schwefelsäure durch Reduction eines Antheils Kali gebildet werde. Durch eine spätere Arbeit von Berzelius, in welcher derselbe zugleich die verschiedenen Schwefelungsstufen untersuchte und genauer kennen lehrte, wurde diese Ansicht zur Gewissheit erhoben. Nach Berzelius kann das Kalium sich mit dem Schwefel in nicht weniger als fünf verschiedenen Gewichtsverhältnissen verbinden, und dadurch eben so viele verschiedene Schwefelungsstufen bilden, in denen 1 Atom Kalium mit 1, 2, 3, 4 und 5 At. Schwefel verbunden ist. Aufserdem existiren nach ihm noch Verbindungen von 1 At. Kalium mit $3\frac{1}{2}$ und mit $4\frac{1}{2}$ At. Schwefel; diese betrachtet er indess als Doppelsulfurete, nämlich erstere (K_2S_7) als eine Verbindung von Zweifach- und Fünffach-Schwefelkalium $= KS_2 + KS_5$, letztere (K_2S_9) als eine Verbindung von Vierfach- und Fünffach-Schwefelkalium $= KS_4 + KS_5$. Durch directe Vereinigung seiner Bestandtheile lässt sich das Schwefelkalium darstellen, wenn man Kalium mit Schwefel gelinde erhitzt; die Vereinigung geht unter lebhafter Feuerentwickelung vor sich. Dabei entsteht, je nach der relativen Menge des Schwefels, die niedrigste oder die höchste, oder eine der dazwischen liegenden Schwefelungsstufen. Zur wirklichen Anwendung dienen indess andere wohlfeilere Verfahrungsarten, die je nach der darzustellenden Schwefelungsstufe verschieden sind.

Einfach-Schwefelkalium, Kalium-Sulfuret, KS. Man erhält es, indem man ein inniges Gemenge von schwefelsaurem Kali und Kohle in einem verschlossenen Tiegel einer starken Glühhitze aussetzt. Die Kohle entzieht dabei sowohl dem Kali wie der Schwefel-

säure den Sauerstoff und verwandelt sich in Kohlenoxydgas, welches unter Aufblähen aus der schmelzenden Masse entweicht und beim Austritt aus dem Tiegel mit blauer Flamme verbrennt. Wenn das Aufblähen aufhört, ist die Reduction beendet; die geschmolzene Masse wird dann ausgegossen, nach dem Erstarren in Stücke zerbrochen und in einem verschlossenen Gefäfse aufbewahrt. Sie ist gewöhnlich nicht ganz reines Schwefelkalium, sondern entweder mit Kohle gemengt, wenn davon ein Ueberschuss genommen wurde, oder, bei mangelnder Kohle oder zu schwacher Glühhitze, mit unzersetztem schwefelsauren Kali oder mit reinem oder kohlensaurem Kali und einem Schwefelkalium, welches mehr als 1 At. Schwefel enthält. Bei Mangel an Kohle oder bei zu schwachem Glühen wird nämlich von einem Theil des schwefelsauren Kalis nur die Schwefelsäure reducirt, und der daraus frei gewordene Schwefel tritt mit schon vorhandenem Einfach-Schwefelkalium zu einer höheren Schwefelungsstufe, wahrscheinlich Doppel-Schwefelkalium, zusammen; das Kali bleibt entweder frei, oder verbindet sich, wenn die Hitze stärker ist und es blofs an Kohle fehlt, mit Kohlensäure, die aus der Kohle und dem Sauerstoff der Schwefelsäure gebildet wurde. Da eine Verunreinigung mit Kohle für die meisten Anwendungen von geringerem Nachtheil ist, so lässt man lieber diese eintreten, und nimmt auf 100 Th. (1 At.) schwefelsaures Kali etwas mehr als 27,5 Th. (4 At.) Kohle, indem man in Betracht zieht, dass die Kohle, in welcher Form man sie auch anwendet, z. B. als Kienrufs, nicht reiner Kohlenstoff ist, und dass fast unvermeidlich 1 Theil derselben durch hineindringende Luft verbrennt. Statt durch Kohle kann das schwefelsaure Kali, nach Berzelius, auch durch Wasserstoffgas reducirt werden. Man erhitzt das Salz zu diesem Zweck in einer Röhre von Glas oder Porcellan zum Glühen, und leitet getrocknetes Wasserstoffgas darüber; die Masse wird dabei erst roth, und schmilzt dann, indem sie in Schwefelkalium übergeht, zu einer schwärzlichen undurchsichtigen Masse, die nach dem Erkalten zinnoberroth ist. Wenn sich in dem hinteren Theile der Röhre kein Wasser mehr ansetzt, ist die Operation beendet. Das auf diese Art dargestellte Schwefelkalium ist auch nicht vollkommen rein, sondern enthält eine kleine Menge von einer höheren Schwefelungsstufe des Kaliums und zugleich etwas kieselsaures Kali beigemengt. Ein Theil des schwefelsauren Kali zersetzt sich nämlich auf die Weise, dass nur die Schwefelsäure reducirt wird und das Kali mit Kieselsäure aus dem Glas- oder Porcellanrohr in Verbindung tritt; der daraus frei gewordene Schwefel bildet theils Schwefelwasserstoffgas, welches mit dem Wasserdampf entweicht, theils giebt er zur Bildung einer höheren Schwefelungsstufe Veranlassung. Dieselbe Verunreinigung tritt übrigens auch bei der ersteren Methode ein, da die schmelzende Masse hier auf die Kieselsäure der Tiegelmasse wirkt, welches man freilich einigermafsen verhindern kann, indem man den Tiegel vor der Operation mit Kohle ausfüttert. — Einfach-Schwefelkalium bildet sich ferner, nach Berzelius, wenn man Kalihydrat bei gelinder Hitze mit Schwefel zusammenschmilzt, dessen Menge so abgepasst ist, dass sie zur vollständigen Umwandlung des Kalihydrats nicht ausreicht. Letzteres verliert dabei sein Wasser, und aus 3 At. Kali und 4 At. Schwefel entstehen 2 At. Einfach-Schwefelkalium und 1 At. unterschwefligsaures Kali. Letzteres wird als weifses Salz auf der Oberfläche ausgeschieden, während das Schwefelkalium, mit dem überschüssigen Kalihydrat gemengt, die untere geschmolzene Schicht

bildet. Dass letztere in der That Einfach-Schwefelkalium enthält, folgt daraus, dass sie beim Erkalten roth wird; bei einer gröfseren Menge Schwefel bildet sich dagegen eine höhere Schwefelungsstufe. — Auf nassem Wege lässt sich das Einfach-Schwefelkalium darstellen, indem man eine Auflösung von Kalihydrat in zwei gleiche Theile theilt, den einen Theil vollständig durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas sättigt, den Ueberschuss desselben darauf durch Kochen in einer Retorte, durch welche man zur Abhaltung der Luft Wasserstoffgas leitet, austreibt, und dann die so erhaltene Flüssigkeit mit der anderen Hälfte der Kalilösung vermischt. Das hineingeleitete Schwefelwasserstoffgas bildet nämlich mit dem Kali zunächst Wasser und Einfach-Schwefelkalium; dieses tritt dann aber, wenn alles Kalium diese Umwandlung erlitten hat, mit dem noch hineinströmenden Schwefelwasserstoff in Verbindung und bildet Kaliumsulfhydrat (KS.HS), in welches endlich, wenn die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff riecht, alles Kalium der ersten Hälfte umgewandelt ist. Vermischt man diese darauf nach Austreibung des überflüssigen Schwefelwasserstoffs mit der anderen Hälfte der Kalilösung, so nimmt das darin enthaltene Kali den Schwefelwasserstoff aus dem Kaliumsulfhydrat auf und verwandelt sich dadurch in Einfach-Schwefelkalium, während das Kaliumsulfhydrat ebenfalls wieder in diese Verbindung übergeht, so dass die Flüssigkeit zuletzt nur Einfach-Schwefelkalium und Wasser enthält.

Das Einfach-Schwefelkalium bildet eine zinnoberrothe Masse, die auf dem Bruch ein krystallinisches Gefüge zeigt. Es schmilzt noch unter der Glühhitze, und nimmt dabei eine dunkele, fast schwarze Farbe an, die beim Erkalten wieder roth wird. Bei der Glühhitze verdampft es. An der Luft wird es feucht und zerfliefst dann, und von Wasser wird es in grofser Menge zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst. Diese Auflösung hat einen stark alkalischen und zugleich schwefligen (hepatischen) Geschmack und reagirt stark alkalisch. Wird sie in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas abgedampft, so bleibt zuletzt eine dicke farblose, nicht krystallisirende Flüssigkeit. Alkohol, mit dieser Flüssigkeit vermischt, scheidet das Schwefelkalium als dickes ölartiges Liquidum daraus ab, von einer gröfseren Menge Alkohol wird dasselbe indess leicht aufgelöst. Von den Säuren, selbst den schwächsten, wie Kohlensäure, wird das Einfach-Schwefelkalium zersetzt; es entsteht, bei den Sauerstoffsäuren unter Zersetzung von Wasser, ein Kaliumsalz der angewandten Säure, und der ganze Schwefel verwandelt sich in Schwefelwasserstoff, so dass die Flüssigkeit klar bleibt, während bei den höheren Schwefelungsstufen zugleich Schwefel abgeschieden wird. Das Einfach-Schwefelkalium ist indess selten so rein, dass dieses Klarbleiben in aller Strenge eintritt, in der Regel entsteht vielmehr beim Vermischen mit Säuren eine leichte Trübung von ausgeschiedenem Schwefel, in Folge der Beimengung einer höheren Schwefelungsstufe. Die Entstehung derselben bei der Darstellung des Schwefelkaliums wurde bereits erklärt, sie ist aber auch in jedem ursprünglich reinen Präparat enthalten, wenn dasselbe der Luft ausgesetzt wurde. Durch den Sauerstoff derselben wird nämlich das Kalium in Kali verwandelt, und der davon abgeschiedene Schwefel tritt mit einem anderen Antheil Schwefelkalium zusammen. Wird das Einfach-Schwefelkalium in Auflösung der Luft ausgesetzt, so nimmt die Flüssigkeit durch das erzeugte Mehrfach-Schwefelkalium eine gelbe Farbe an. Dieser Vorgang geht wahrscheinlich nur

so lange fort, bis die Hälfte des Kaliums oxydirt und aller Schwefel in Zweifach-Schwefelkalium übergegangen ist; aus diesem bildet sich dann durch fernere Einwirkung der Luft unterschwefligsaures Kali, wobei die Flüssigkeit wieder farblos wird (s. u.).

Das Einfach-Schwefelkalium ist eine starke Schwefelbase. Es geht als solche mit den Schwefelverbindungen der säurebildenden Metalle, so wie mit Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff etc., Verbindungen ein, und bildet dadurch eine Reihe von Schwefelsalzen.

Das Einfach-Schwefelkalium ist für sich nicht sehr brennbar. Beim Erhitzen an der Luft glüht es einen Augenblick lebhaft, bedeckt sich aber bald mit einer Rinde von schwefelsaurem Kali und hört dann auf zu brennen. Ist es aber mit einer gröfseren Menge Kohle innig gemischt, und dadurch aufs Feinste zertheilt, so bildet es einen Pyrophor, d. h. es hat die Eigenschaft, sich zu entzünden und mit Funkensprühen zu verbrennen, sobald es an die Luft kommt. Nach Gay-Lussac, welcher diese Eigenschaft entdeckte, bereitet man einen solchen Pyrophor aus 2 Th. schwefelsaurem Kali und 1 Th. Kienrufs, die man innig mengt, und dann in einer Retorte, oder einem Medicinglase, welches in einen Tiegel gestellt und mit Sand umgeben wird, bis zum starken Glühen erhitzt, so dass das schwefelsaure Kali reducirt wird. Nach beendetem Glühen wird das Glühgefäfs sogleich mit einem Stöpsel verschlossen.

Zweifach-Schwefelkalium, Kalium-Bisulfuret, KS_2. Um diese Schwefelungsstufe darzustellen, wird entweder zweifach-schwefelsaures Kali durch Glühen mit Kohle reducirt (Geiger), oder man setzt eine Auflösung von Kaliumsulfhydrat in Alkohol so lange der Luft aus, bis sie sich an der Oberfläche zu trüben anfängt, und verdampft die Flüssigkeit darauf im luftleeren Raume zur Trockne (Berzelius). Bei letzterer Darstellung wird der Wasserstoff des Sulfhydrats durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, und der Schwefel tritt mit dem Einfach-Schwefelkalium in Verbindung; nachdem diese Umwandlung erfolgt ist, fängt das Zweifach-Schwefelkalium an, durch fernere Einwirkung der Luft in unterschwefligsaures Kali überzugehen, welches Salz aber in Alkohol nicht löclich ist und deshalb eine Trübung bewirkt, die das Zeichen ist, dass man die Einwirkung der Luft unterbrechen muss. Das Zweifach-Schwefelkalium entsteht aufserdem auch, wenn kohlensaures Kali mit weniger Schwefel, wie zu seiner Umwandlung in Dreifach-Schwefelkalium erforderlich ist, bei heftiger Glühhitze geschmolzen wird, ist dann aber mit schwefelsaurem Kali gemengt, und enthält aufserdem aus dem Schmelzgefäfs aufgenomme Kieselsäure (vergl. das Folgende). Es hat eine gelbrothe oder pomeranzengelbe Farbe, ist krystallinisch und leicht schmelzbar. An der Luft zerfliefst es und von Wasser wird es leicht mit gelber Farbe aufgelöst. Durch Säuren wird es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von 1 At. Schwefel zersetzt. An der Luft verwandelt es sich ohne Abscheidung von Schwefel in unterschwefligsaures Kali.

Dreifach-Schwefelkalium, Kalium-Trisulfuret, KS_3, bildet sich, nach Berzelius, wenn über glühendes kohlensaures Kali so lange der Dampf von Schwefelkohlenstoff geleitet wird, als dabei noch ein durch Abkühlung nicht verdichtbares Gas entsteht. Im Gemenge mit schwefelsaurem Kali erhält man es, indem man 100 Th. (4 At.) kohlensaures Kali mit 58,22 Th. (10 At.) Schwefel vermischt, und diese Mischung in einem Tiegel oder einem Glaskolben bei anfangender Roth-

glühhitze schmilzt, bis keine Kohlensäure mehr entwickelt wird und die Masse ruhig fliefst, worauf man sie ausgiefst. 3 At. Sauerstoff aus dem Kali verbinden sich dabei mit 1 At. Schwefel und bilden Schwefelsäure, die sich mit dem vierten Atom Kali verbindet, während 3 At. Kalium mit 9 At. Schwefel 3 At. KS_3 bilden, so dass das Product aus 1 At. schwefelsaurem Kali und 3 At. Dreifach-Schwefelkalium besteht. Nimmt man auf 4 At. kohlensaures Kali weniger als 10 At. Schwefel, so bleibt ein Theil des ersteren unzersetzt, und es entsteht keine niedrigere Schwefelungsstufe, so lange die Temperatur nicht über schwache Rothglühhitze hinausgeht. Erhitzt man ein solches Gemisch dagegen zum Weifsglühen, so wird, nach Berzelius, ein fernerer Antheil kohlensaures Kali zersetzt und es entsteht Zweifach-Schwefelkalium. Hat man auf 4 At. kohlensaures Kali nicht mehr als 7 At. Schwefel genommen, so besteht die Masse nach heftigem Glühen zuletzt blofs aus schwefelsaurem Kali und Zweifach-Schwefelkalium. — Das Dreifach-Schwefelkalium ist während des Schmelzens schwarz und undurchsichtig, nach dem Erkalten dagegen braun. In Wasser, sowie in Alkohol ist es leicht mit gelber Farbe löslich, und letzterer lässt dabei das schwefelsaure Kali ungelöst. Durch Säuren und durch Einwirkung der Luft erleidet es dieselbe Veränderung, wie die vorhergehenden, wobei im ersteren Fall 2 At., im letzteren 1 At. Schwefel als weifslich-gelber Niederschlag ausgeschieden wird.

Vierfach-Schwefelkalium, Kalium-Quadrisulfuret, KS_4. Diese Verbindung entsteht, wenn man über glühendes schwefelsaures Kali Dämpfe von Schwefelkohlenstoff leitet, bis dadurch kein Kohlensäuregas mehr erzeugt wird. Man kann sie auch dadurch darstellen, dass man ein Gemenge von 3 At. Fünffach-Schwefelkalium und 1 At. schwefelsaurem Kali, wie es durch Zusammenschmelzen von 4 At. kohlensaurem Kali mit 16 At. Schwefel erhalten wird, in Schwefelwasserstoffgas glüht, so lange noch Wasser entsteht. Der Wasserstoff reducirt dabei, während der Schwefel frei und von dem Wasserdampf mit fortgeführt wird, das schwefelsaure Kali zu Einfach-Schwefelkalium, und dieses entzieht dann dem Fünffach-Schwefelkalium 3 At. Schwefel, wodurch die ganze Masse in Vierfach-Schwefelkalium übergeht. Das Vierfach Schwefelkalium ist gelbbraun, im Aeufseren wie in seinem Verhalten dem vorhergehenden ähnlich. (Berzelius.)

Fünffach-Schwefelkalium, Kalium-Quintisulfuret, KS_5. Im reinen Zustande, frei von einer Sauerstoffverbindung des Schwefels, erhält man diese Verbindung, indem man Einfach-Schwefelkalium oder eine der anderen niedrigeren Schwefelungsstufen mit der passenden Menge Schwefel zusammen schmilzt. Mit mehr als 5 At. Schwefel lässt sich das Kalium hierbei nicht vereinigen; nimmt man von letzterem eine gröfsere Menge, so lässt sich der Ueberschuss vollständig abdestilliren, oder wenn die Hitze dazu nicht hinreicht, so scheidet er sich im geschmolzenen Zustande von dem geschmolzenen Schwefelkalium ab, und schwimmt auf demselben, so dass beide nach dem Erstarren zwei scharf getrennte Schichten bilden. Gewöhnlich bereitet man das Fünffach-Schwefelkalium durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kali und Schwefel, und das so dargestellte Präparat, welches ein Gemenge von Fünffach-Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali ist, bildet die sogenannte Schwefelleber (*Hepar sulphuris*, *Kali sulphuratum*) der meisten Vorschriften (s. d. Art.). Man nimmt dazu auf 100 Th. (4 At.) kohlensaures Kali wenigstens 94 Th. (16 At.) Schwefel; da indess ein

Ueberschuss des letzteren verdampft und deshalb ohne Nachtheil ist, so werden oft von beiden gleiche Gewichte genommen. Die Ingredienzien werden zerrieben und gemengt, und dann in einem bedeckten Thontiegel oder eisernem Gefäfs, oder auch in einem gläsernen Kolben bei gelinder Hitze zusammengeschmolzen. Der Schwefel geräth dabei zuerst ins Schmelzen, und fängt dann an die Kohlensäure auszutreiben, wodurch die Masse sich aufbläht und übersteigen kann, weshalb ein geräumiges Schmelzgefäfs anzuwenden ist. War das kohlensaure Kali feucht, so entwickelt sich im Anfange zugleich eine gewisse Menge Schwefelwasserstoffgas. Das Erhitzen wird, indem man zuweilen mit einem eisernen Spatel umrührt, und etwa vorhandene Klumpen zertheilt, fortgesetzt, bis die Masse, die durch das entstandene leicht schmelzbare Schwefelkalium immer dünnflüssiger wird, kein Gas mehr entwickelt, sondern ruhig fliefst; dann giefst man dieselbe auf einen Stein oder ein Stück Eisenblech, zerbricht sie nach dem Erstarren in Stücke und bringt diese sogleich in ein Gefäfs, welches dicht verschlossen wird. Sie ist nun, wenn die Hitze zuletzt bis zum schwachen Rothglühen gesteigert wurde (wie es bei Bereitung der Schwefelleber immer geschieht), ein Gemenge von 3 At. Fünffach-Schwefelkalium und 1 At. schwefelsaurem Kali. Wird das Gemenge der beiden Stoffe dagegen nicht stärker als bis höchstens 250⁰ erhitzt, so findet, nach Mitscherlich, auch eine vollständige Zersetzung statt, und alle Kohlensäure wird ausgetrieben, aber die Masse enthält nun nicht schwefelsaures, sondern unterschwefligsaures Kali. Bei dieser niedrigeren Temperatur entstehen nämlich aus 12 At. Kali und 48 At. Schwefel 4 At. unterschwefligsaures Kali und 8 At. Fünffach-Schwefelkalium. Wird diese Masse dann stärker, etwa bis zum Kochpunkt des Schwefels, erhitzt, so zersetzt das unterschwefligsaure Kali sich in 3 At. schwefelsaures Kali und 1 At. Fünffach-Schwefelkalium, wodurch die Masse in ein Gemenge von 3 (oder 1) At. des ersteren auf 9 (oder 3) At. des letzteren übergeht, und demnach dieselbe chemische Beschaffenheit annimmt, als wenn direct schwefelsaures Kali und Fünffach-Schwefelkalium entstanden wären. Es ergiebt sich übrigens leicht, dass auch bei der gewöhnlichen Bereitungsweise, wobei die Hitze nicht so lange auf der niedrigeren Temperatur verweilt, immer ein Theil der Masse nicht direct, sondern unter vorausgegangener Bildung von unterschwefligsaurem Kali diese Beschaffenheit annimmt. — In aufgelöster Form kann das Fünffach-Schwefelkalium dadurch dargestellt werden, dass man die Auflösung einer der niedrigeren Schwefelungsstufen mit überschüssigem Schwefel digerirt, oder dass man Schwefel in Kalilauge einträgt und damit kocht, so lange er noch von der Lauge gelöst wird. In letzterem Fall entstehen dieselben Producte, wie beim schwachen Erhitzen von kohlensaurem Kali und Schwefel, nämlich 1 At. unterschwefligsaures Kali und 2 At. Fünffach-Schwefelkalium, auch kann statt Kalilauge eine Lösung von kohlensaurem Kali genommen werden, in welchem Fall die Auflösung indess weit langsamer erfolgt. Wird die Lauge nicht mit Schwefel gesättigt, so entsteht wahrscheinlich eine niedrigere Schwefelungsstufe, es ist indess nicht ausgemittelt, welche; dass es nicht das Einfach-Schwefelkalium ist, folgt daraus, dass schon eine geringe Menge Schwefel beim Auflösen in Kalilauge der Flüssigkeit eine gelbe Farbe ertheilt, während die Auflösung des Einfach-Schwefelkalium farblos ist.

Das Fünffach-Schwefelkalium ist, ebenso wie die gewöhnliche

Schwefelleber, eine Masse von dunkelgelbbrauner Farbe, leicht schmelzbar, und in der Hitze dunkler gefärbt In starker Hitze verliert es, nach Mitscherlich, $^2/_5$ seines Schwefelgehalts und verwandelt sich in Dreifach-Schwefelkalium. Es schmeckt alkalisch und zugleich bitter und hepatisch und riecht schwach nach Schwefelwasserstoff, was von der Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft herrührt. An der Luft zerfliefst es und von Wasser wird es in grofser Menge mit gelbbrauner Farbe aufgelöst. In Weingeist ist es ebenfalls leicht löslich, wobei beigemengtes schwefelsaures oder unterschwefligsaures Kali ungelöst bleiben. Durch Verdunsten der Auflösung im luftleeren Raum lässt es sich nicht zum Krystallisiren bringen. Die weingeistige Auflösung hat die Eigenschaft, beim Kochen noch eine gewisse Menge Schwefel aufzulösen, welcher auf Zusatz von Wasser sich wieder ausscheidet. Wird das Fünffach-Schwefelkalium mit Metallen, z. B. Kupfer oder Silber, geschmolzen, oder seine Lösung damit in Berührung gebracht, so tritt es an diese 4 At. Schwefel ab, und verwandelt sich in Einfach-Schwefelkalium.

Vermischt man die Auflösung von Fünffach-Schwefelkalium mit einer Säure, so wird es in gleicher Art, wie die anderen Schwefelungsstufen, zersetzt; es entwickelt sich Schwefelwasserstoff und 4 At. Schwefel werden (als sogenannte Schwefelmilch, *Lac sulphuris*, s. d. Art.) niedergeschlagen. Giefst man dagegen die Auflösung von Fünffach-Schwefelkalium in kleinen Portionen in mäfsig concentrirte Salzsäure, so tritt neben dieser zugleich eine andere Zersetzung ein: der Wasserstoff verbindet sich dann zum Theil mit mehr Schwefel und bildet damit Wasserstoffsupersulfuret (s. d.), welches sich als ölähnliches Liquidum zu Boden setzt. Wird das aufgelöste Fünffach-Schwefelkalium der Luft ausgesetzt, so absorbirt es Sauerstoffgas, und verwandelt sich in unterschwefligsaures Kali, wobei 3 At. Schwefel gefällt werden. Ist die Auflösung concentrirt, so scheidet das unterschwefligsaure Kali sich allmälig in farblosen Krystallen aus. Wird eine Auflösung von Alkohol genommen, so bleibt der ausgeschiedene Schwefel im Anfange gelöst, und an der Oberfläche der Flüssigkeit bilden sich reine Krystalle von unterschwefligsaurem Kali, bis der Alkohol mit Schwefel gesättigt ist, worauf dieser dann sich auch abzuscheiden anfängt. Wird das Fünffach-Schwefelkalium in nicht dicht verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, so erleidet es durch den Sauerstoff der Luft dieselbe Veränderung, und wird zugleich durch die Kohlensäure und den Wasserdampf zersetzt, weshalb es nach Schwefelwasserstoff riecht, und (durch den ausgeschiedenen Schwefel) alsbald seine braune Farbe verliert und, von aufsen nach innen fortschreitend, eine gelbe oder grünlich gelbe Farbe annimmt.

Die Verbindungen von 1 At. Kalium mit $3^1/_2$ und $4^1/_2$ At. Schwefel, welche Eingangs dieses Artikels angeführt wurden, und von denen Berzelius die erstere als $KS_2 + KS_5$, die letztere als $KS_4 + KS_5$ betrachtet, sind wohl noch als hypothetisch anzusehen, da ihre Bildungsweise mit anderen Angaben in Widerspruch steht, und die von Berzelius gefundene Zusammensetzung möglicherweise nicht constant, sondern das Resultat zufälliger Umstände seyn kann. Die Verbindung mit $3^1/_2$ At. Schwefel erhielt Berzelius, indem er über glühendes schwefelsaures Kali so lange Schwefelwasserstoffgas leitete, als sich durch die gegenseitige Einwirkung noch Wasser bildete. Mit dem Wasser wurde dabei zugleich Schwefel verflüchtigt. Der Rückstand war eine

rothe durchsichtige Masse, leicht schmelzbar und in Wasser mit gelber Farbe löslich. Vielleicht war er ein Gemenge von Dreifach- und Fünffach-Schwefelkalium, dadurch entstanden, dass das schwefelsaure Kali durch die Einwirkung des Gases in Fünffach-Schwefelkalium überging, und dieses dann durch die Hitze zum Theil in Schwefel und Dreifach-Schwefelkalium zersetzt wurde. Die Verbindung mit $4\frac{1}{2}$ At. Schwefel entstand, als ein Gemenge von Vierfach-Schwefelkalium und Schwefel so lange in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas (oder statt dessen wohl auch einem anderen nicht oxydirenden Gas) geglüht wurde, als noch Schwefel abdestillirte. Sie war vielleicht ebenfalls ein Gemenge von Dreifach- und Fünffach-Schwefelkalium. *Schn.*

Kaliumsuperoxyd, Kaliumhyperoxyd, *Hyperoxydum Kalicum.* Entdeckt von Gay-Lussac und Thénard. Formel: KO_3. Das Kaliumsuperoxyd entsteht, wenn Kalium in trockener Luft oder trockenem Sauerstoffgas, die in solcher Menge vorhanden sind, dass es gänzlich in diese Oxydationsstufe übergehen kann, verbrannt wird. Man erhitzt es dabei auf einem Blech von Silber oder auf einem mit geschmolzenem Chlorkalium überzogenen Platinblech. Es entsteht auch, wenn Kaliumsuboxyd, wasserfreies Kali oder Kalihydrat in Sauerstoffgas geglüht werden, wobei im letzteren Fall das Hydratwasser entweicht, die Umwandlung aber nur langsam und unvollständig von statten geht. Es bildet sich ferner, wenn Kalium mit Salpeter zusammen geschmolzen wird, ist jedoch dann meist mit Kali oder mit salpetrigsaurem Kali gemengt; auch beim Glühen des Salpeters für sich soll es entstehen. Im reinen Zustande ist es ein pomeranzengelber Körper, welcher beim schwachen Glühen zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt und beim Erkalten wieder zu einer blätterig krystallinischen Masse erstarrt. Durch sehr heftiges Glühen wird es in Kali und Sauerstoffgas zersetzt. Beim Erhitzen in Wasserstoffgas wird es ohne Feuerscheinung reducirt und in Kalihydrat und Wasser verwandelt. Mit Kohle erhitzt, bildet es unter starkem Erglühen kohlensaures, mit Phosphor unter lebhafter Feuerentwickelung phosphorsaures Kali. Beim Erhitzen in schwefliger Säure oder Stickoxydgas bildet es schwefelsaures oder salpetrigsaures Kali. Mit Ammoniakgas verwandelt es sich in der Wärme in Kalihydrat und Stickstoffgas. Mehrere Metalle, wie Antimon, Arsenik, Zink etc. werden beim Erhitzen mit Kaliumsuperoxyd unter Feuerentwickelung oxydirt. Mit Wasser verwandelt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erhitzung und Aufbrausen in Sauerstoffgas und Kalihydrat, mit Salzsäure in Sauerstoffgas und Chlorkalium. *Schn.*

Kaliumtelluriet, Tellurkalium. Das Tellur verbindet sich mit dem Kalium wahrscheinlich in denselben Atomverhältnissen wie der Schwefel; über diese Verbindungen ist indess bis jetzt wenig bekannt. Beim Erhitzen von Tellur mit dem gleichen Gewicht Kalium vereinigen sich beide Stoffe mit lebhafter Feuerentwickelung zu einer dunkel kupferfarbenen, spröden und krystallinischen Masse, die erst bei der Rothglühhitze schmilzt und von Wasser mit dunkel purpurrother Farbe gelöst wird. Eine Verbindung von ähnlichen Eigenschaften erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von 10 Th. telluriger Säure, 2 Th. Kalihydrat und 1 Th. Kohle (Davy). An der Luft wird das Kalium in der Lösung oxydirt und das Tellur in feinen metallglänzenden Schuppen

abgeschieden. Durch Säuren wird Tellurwasserstoffgas entwickelt, wahrscheinlich unter Abscheidung von Tellur, da beide Verbindungen auf 1 At. Kalium mehr als 1 At. Tellur enthalten. Concentrirte Kalilauge löst, nach Berzelius, das Tellur auf, unter Bildung von Tellurkalium und tellurigsaurem Kali; beim Erkalten, so wie durch Verdünnen mit Wasser wird das Tellur aber wieder abgeschieden. Eben so treibt das Tellur beim Schmelzen mit kohlensaurem Kali die Kohlensäure aus, und bildet Tellurkalium und tellursaures Kali, aber Wasser zersetzt die Verbindung wieder in Tellur und Kali. *Schn.*

Kaliumwasserstoff. Das bei der Bereitung von Kalium aus Kalihydrat und Eisenfeile sich entwickelnde Wasserstoffgas hat die Eigenschaft, sich an der Luft zu entzünden und mit lebhafter Flamme und alkalischem Nebel zu verbrennen. Ein Gas von derselben Eigenschaft erhält man, nach H. Davy, wenn man Kalium gelinde in Wasserstoffgas erhitzt. Sementini hielt dieses Gas für eine chemische Verbindung von Kalium und Wasserstoffgas; Davy, Berzelius u. A. haben indess gezeigt, dass es dies nicht ist, sondern dass das Kalium blofs in dem Glase abdunstet und sich bei der Abkühlung wieder verdichtet, worauf das Gas seine Entzündlichkeit verloren hat. Nach Gay-Lussac und Thénard bildet sich jedoch, wenn man Kalium bis zu einer gewissen, die Glühhitze noch nicht erreichenden Temperatur in Wasserstoffgas erhitzt, eine feste Verbindung beider Elemente. Das Wasserstoffgas wird dann von dem Kalium absorbirt, und dieses verwandelt sich in eine graue, pulverige, nicht metallglänzende Masse, die an der Luft sich entzündet, beim Glühen in Kalium und Wasserstoffgas zerfällt, und durch Quecksilber in Kaliumamalgam und Wasserstoffgas zerlegt wird. Mit Wasser zersetzt sie sich und entwickelt dabei $^5/_4$ so viel Wasserstoff, wie das in ihr enthaltene Kalium für sich entwickeln würde. Jacquelin hat die Existenz dieses Körpers bestätigt und die Absorption des Wasserstoffs durch Kalium als Mittel zur Scheidung desselben von andern Gasarten empfohlen. *Schn.*

Kalizuckersäure, syn. mit Glucinsäure.

Kalk, Kalkerde, Aetzkalk, Calciumoxyd: Atomgewicht 356,0. Zusammensetzung: 71,91 Ca, 28,09 O. Formel: CaO.

Die Kalkerde kommt nie rein in der Natur vor, sondern nur an verschiedene Säuren gebunden, als Kieselsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure. Sie entsteht durch Oxydation des Calciummetalls an der Luft, gewöhnlich aber wird sie durch Glühen oder Brennen des kohlensauren Kalks dargestellt, wobei die Kohlensäure entweicht (gebrannter Kalk, s. d. folgenden Art.). Ist das angewandte Material nicht rein, so wird natürlich auch die Kalkerde nicht rein. Aus Muschelkalk dargestellt, enthält sie Thonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure, zuweilen auch etwas Talkerde und Manganoxyd; aus Austerschalen bereitet bisweilen Schwefelcalcium und phosphorsauren Kalk. Am reinsten bekommt man sie aus weifsen Marmorstücken, welche in einem gut ziehenden Windofen, zwischen Kohlen geschichtet, geglüht werden. Man schabt die äufsere, schmutzige Rinde, welche von der Asche der Kohlen herrührt, ab und zerbricht jedes einzelne Stück des Marmors, um sich zu versichern, dass nicht im Innern noch ein Kern von kohlensaurem Kalk sich befindet.

Die reine Kalkerde ist weifs und leicht anzufühlen, wiewohl ihr specif. Gewicht = 2,3 beträgt. Sie ist unschmelzbar und hat einen scharfen, ätzenden Geschmack, woher der Name Aetzkalk. Mit Wasser verbindet sie sich unter Zischen und bedeutender Wärmeentwickelung und verbreitet dabei einen eigenthümlichen Laugengeruch. Zugleich zerfällt sie zu einem lockeren, weifsen Pulver, welches das Hydrat der Kalkerde ist und gemeiniglich »gelöschter Kalk« genannt wird, zum Unterschiede von der reinen Kalkerde, welche im gemeinen Leben »ungelöschter Kalk« heifst. An der Luft zerfällt der gebrannte Kalk allmälig (zerfallener Kalk), indem er Kohlensäure und Wasser aufnimmt und in ein Gemenge von kohlensauren Kalk und Kalkhydrat übergeht.

Wp.

Kalk, gebrannter. Kalkbrennen. Den durch Einwirkung einer höheren Temperatur seiner Kohlensäure beraubten kohlensauren Kalk nennt man gebrannten Kalk, auch Aetzkalk, ätzenden Kalk, kaustischen Kalk, lebendigen Kalk. Zu dieser Austreibung der Kohlensäure wird eine lichte Rothglühhitze erfordert; jedoch ist die Temperatur hierbei keine ganz constante, sondern von verschiedenen Umständen abhängig. Ein sehr poröser Kalkstein brennt sich leichter kaustisch als ein dichter, krystallinischer Marmor. Ferner hat Gay-Lussac durch Versuche gezeigt, dass kohlensaurer Kalk, über welchen während des Glühens ein Strom von Wasserdampf geleitet wird, seine Kohlensäure bereits bei niederer Rothglühhitze abgiebt. Nach der hierüber verbreiteten Meinung beruht dies nicht auf einer specifischen Wirkung des Wasserdampfes, sondern einfach darauf, dass der Wasserdampf die bereits ausgetriebene Kohlensäure aus der Umgebung des kohlensauren Kalkes fortschafft, und dadurch die Austreibung neuer Kohlensäure begünstigt. In einem mit Kohlensäure erfüllten Raume kann, wie Faraday und Gay-Lussac fanden, Kalkstein selbst bei Anwendung eines sehr hohen Hitzgrades nicht kaustisch gebrannt werden. Ein Strom von atmosphärischer Luft dürfte also von gleichem Einfluss auf das Brennen des Kalkes seyn, wie ein Strom von Wasserdampf. Bei der Beurtheilung der zur Austreibung der Kohlensäure erforderlichen Temperatur ist zu berücksichtigen, dass der bereits gebrannte Kalk, gleich mehreren anderen Körpern, die Eigenschaft besitzt, in der Glühhitze ein stärkeres Licht zu entwickeln, als diesem Hitzgrade zukommt. Erhitzte Kalkstücke, welche in Folge der angewendeten Feuerung kaum mehr als eine lichte Rothglühhitze haben können, scheinen sich in Weifsgluth zu befinden.

Der gebrannte Kalk besitzt alle Eigenschaften einer kaustischen alkalischen Erde. Mit Wasser benetzt erhitzt er sich stark, schwillt dabei zu einem beträchtlich gröfseren Volumen an (daher die Benennung »lebendiger« Kalk) und zerfällt, wenn er vorher Stücke bildete, zu einem Pulver, welches eine Verbindung von 1 Atom Kalkerde mit 1 Atom Wasser, $CaO.HO$, ist. Der auf solche Weise in Kalkhydrat umgewandelte gebrannte Kalk heifst gelöschter Kalk. Man benutzt ihn besonders zur Mörtelbereitung (s. Mörtel). — Das Kalkbrennen, d. h. die Darstellung des gebrannten Kalkes im Grofsen ist ein sehr einfacher Process, bei welchem es in chemischer Hinsicht blofs auf gute Auswahl des Materials und Hervorbringung des richtigen Hitzgrades ankommt. Als Material dienen hauptsächlich Kalk-

steine verschiedener Art (s. Kalkstein); in Küstengegenden, wo es an diesen mangelt, wendet man mitunter die Schalen von Austern und anderen Conchylien dazu an. Weder die ganz dichten, krystallinischen, noch die sehr porösen, leicht zerbröckelnden Kalksteine eignen sich hierzu in dem Grade, wie der unkrystallinische (wenigstens nicht marmorartige) Kalkstein, welcher bei einer gewissen Porosität die erforderliche Festigkeit besitzt. Der Marmor brennt sich nicht allein schwieriger, sondern der daraus bereitete Aetzkalk besitzt auch in geringerem Grade die Eigenschaft des Anschwellens beim Löschen, was ihn zur Mörtelbereitung weniger empfiehlt. Der mürbe, leicht zerbröckelnde Kalkstein verursacht beim Brennen dadurch Schwierigkeiten, dass er durch sein Zerfallen die zur Unterhaltung des Zuges nöthigen Zwischenräume verstopft; er liefert aus demselben Grunde eine sehr beträchtliche Quantität pulverförmigen gebrannten Kalk (Mehlkalk) im Verhältniss zu den gewonnenen Aetzkalkstücken (Stückkalk), welche bei der Aufbewahrung weniger dem Wiederanziehen von Kohlensäure ausgesetzt und auch aus anderen Ursachen zu praktischen Zwecken gesuchter sind.

Noch wichtiger als die Beachtung dieser physischen Eigenschaften der zum Brennen bestimmten Kalksteine, ist die Beachtung ihrer chemischen Zusammensetzung. Im Allgemeinen gilt hierüber, dass die reinsten Kalksteine die besten sind; alle fremde Beimengungen sind schädlich, jedoch nicht in gleichem Grade. Kleine Quantitäten von Talkerde, Thonerde, Eisen- und Mangan-Oxydul oder Oxyd kommen fast in allen Kalksteinen vor, und wirken hauptsächlich nur dadurch schädlich, dass sie den Procentgehalt des gebrannten Kalkes an wirklichem Aetzkalke verhältnissmäfsig vermindern. Erst wenn diese oder ähnliche Verunreinigungen zu mehreren Procenten auftreten, erwächst daraus ein erheblicher Nachtheil bei der Bereitung des (Luft-) Mörtels. Ein so verunreinigter Kalk nimmt beim Löschen nicht in dem Maafse an Volumen zu wie ein reiner; er ist, wie der praktische Ausdruck lautet, weniger fett, indem er, im gelöschten Zustande zwischen den Fingern zerdrückt, sich mehr oder weniger sandig — mager — anfühlt. Ein Gehalt von etwa 10 Proc. Talkerde und derartigen Beimengungen machen den gebrannten Kalk schon merklich mager. Bedeutend schädlicher als diese Verunreinigungen wirken beigemengte Kieselerde (Quarz) und Silikate, besonders wenn sie mehr oder weniger gleichmäfsig durch die ganze Masse des Kalksteins vertheilt sind. Sie geben beim Brennen Veranlassung zu einer Zusammensinterung des Kalkes, dem sogenannten Todtbrennen, wodurch dessen Anwendung zum Mörtel in hohem Grade beeinträchtigt, oft gänzlich verhindert wird. Nur dadurch lässt sich bei solchen Kalksteinen dieser Uebelstand einigermafsen vermeiden, dass man sie bei einer möglichst niedrigen Temperatur brennt. Ein unnöthig hoher Hitzgrad — selbst abgesehen davon, dass er gewöhnlich mit einem verhältnissmäfsigen Brennmaterial-Aufwand verbunden ist — kann selbst bei kieselerdefreien oder doch nur wenig Kieselerde haltenden Kalksteinen von Nachtheil seyn; denn bei sehr hoher Temperatur bilden auch Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul und Talkerde mit Kalkerde eine zusammengesinterte Masse, ganz besonders aber, wenn aufserdem — wie sehr häufig der Fall — noch kleine Quantitäten Alkali und Kieselerde vorhanden sind. Die Anwendung einer zu niedrigen Temperatur hat natürlich das nicht vollständige Austreiben der Kohlensäure zur Folge. Zu schwach gebrannter (halb gebrannter) Kalk verhält sich beim Löschen ganz ähnlich wie todt-

gebrannter. Nach **Fuchs** befindet sich derselbe häufig in dem Zustande, dass sein Kohlensäuregehalt gerade die Hälfte von dem des ungebrannten Kalksteins beträgt, also der Formel $2\,CaO.CO_2$ entsprechend.

Das Brennen des Kalksteins geschieht, in Betracht der Brennmaterials-Oekonomie und der richtigen Leitung des Processes, am besten in eigens dazu construirten Oefen, Kalköfen. Das Kalkbrennen in Haufen und Meilern, wie es wohl nur noch in uncivilisirten Ländern gebräuchlich ist, lässt sich nur bei grofser Brennmaterial-Verschwendung ausführen, und liefert gleichwohl ein sehr mangelhaftes Product, indem hierbei ein mehr oder weniger beträchtlicher Theil des eingesetzten Kalksteins unvollkommen, ein anderer Theil wohl auch zu stark gebrannt wird. Eine vollkommene Verbrennung des nöthigen Feuerungsmaterials und zweckmäfsige Leitung und Vertheilung des Feuers lässt sich nur in Oefen erreichen. Aber nicht alle Kalköfen entsprechen diesen Anforderungen in gleichem Grade. Die unvollkommensten sind 5 — 10 Fufs hohe, aus Bruchsteinen roh aufgesetzte Oefen mit einem schachtförmigen Raume und einer Thüröffnung. Entweder werden in ihnen Kalkstein und Brennmaterial (Holz, Torf oder Steinkohlen) in abwechselnden Lagen über einander geschichtet, oder beim Aufsetzen des Kalksteins wird ein Gewölbe ausgespart, welches zur Aufnahme des Brennmaterials dient. Von einer vollkommeneren Einrichtung und zur Aufnahme beträchtlich gröfserer Quantitäten Kalkstein geeignet sind die sogenannten liegenden Kalköfen. Sie umschliefsen einen parallelepipedischen, oben mit einem flachen Gewölbe überdeckten Raum, dessen gröfste Dimension seine (horizontale) Länge ist. Sowohl in dem Gewölbe als auch zuweilen in dem oberen Theile der starken, sorgfältig gemauerten und mit feuerfesten Ziegeln bekleideten Umfassungswände sind Reihen von Zuglöchern angebracht, während sich an dem unteren Theile der beiden längeren Seitenmauern Schürlöcher zum Einbringen des Brennmaterials befinden. Die zu brennenden Kalksteinstücke werden durch eine oder zwei — während des Brandes vermauerte — Thüröffnungen in den Ofen gebracht, und so aufgesetzt, dass von den Schürlöchern Kanäle ins Innere des Ofens laufen. Auch einige kleinere senkrechte Kanäle, zur zweckmäfsigen Vertheilung des Zuges, pflegt man auszusparen. An Orten, wo das Brennmaterial billig ist und es nicht darauf ankommt, das ganze Jahr hindurch beträchtliche Quantitäten gebrannten Kalkes zu produciren, entsprechen jene kleine Schachtöfen, wenn sie einigermafsen sorgfältig hergestellt sind, vollkommen ihrem Zwecke; soll dagegen das Kalkbrennen sehr im Grofsen und also mit möglichster Oekonomie betrieben werden, so ist man genöthigt, liegende Oefen oder Schachtöfen von gröfseren Dimensionen anzuwenden. Ganz besonders eignet sich eine Art von Schachtöfen hierzu, welche zuerst in Rüdersdorf bei Berlin angewendet worden ist und sich späterhin, ihrer fast nichts zu wünschen übrig lassenden Zweckmäfsigkeit halber, sehr verbreitet hat. Die Rüdersdorfer Kalköfen haben den sehr erheblichen Vorzug vor denen jeder anderen Construction, dass in ihnen das Kalkbrennen unausgesetzt betrieben werden kann. Während bei den vorgedachten Oefen schon das Einsetzen des Kalksteins viel Zeit erfordert, ist man zugleich genöthigt, das Erkalten des Ofens nach jedem Brande abzuwarten, um das Herausschaffen des gebrannten Kalkes zu ermöglichen; bei einem Rüdersdorfer Ofen dagegen wird, nachdem derselbe einmal gefüllt und in Gang gesetzt ist, der gebrannte Kalk durch dazu am unteren Theile des Ofens

angebrachte Oeffnungen von Zeit zu Zeit theilweise ausgezogen und das Ausgezogene sogleich wieder durch neu aufgeschütteten Kalkstein ergänzt. Auf solche Weise kann der Ofen Jahre lang unausgesetzt im Betriebe erhalten werden. Das zum Brennen des Kalksteins dienende Brennmaterial wird nicht lagenweise mit dem Kalkstein aufgegeben, sondern befindet sich in zwei, drei oder mehreren am unteren Theile des Ofens angebrachten Feuerungen, so dass nur die Flamme desselben in den Ofenschacht gelangt. Man erreicht hierdurch nicht allein eine lebhaftere Verbrennung, sondern verhindert auch zugleich das Einmengen der Asche in den gebrannten Kalk, was, namentlich bei Anwendung aschenreichen Brennmaterials, von mehrfachem Nachtheile seyn kann. In Gegenden, wo sich die Benutzung eines nicht oder nur wenig Flamme gebenden Brennstoffes (Kohks, Holzkohlen) als ökonomisch herausstellt, ist man genöthigt, Kalkstein und Brennmaterial in abwechselnden Schichten aufzugeben, wie dies an mehreren Orten in England, Frankreich, Schlesien u. s. w. geschieht. Die Schächte der zu Rüdersdorf gebräuchlichen Oefen sind 32 — 35 rheinl. Fuſs hoch. Ihr Durchmesser an der Gicht (dem oberen Ende) beträgt 7 — 8 F., bei den Feuerungen 9 F. und unten am Heerde, wo der gebrannte Kalk ausgezogen wird, 6 F. Ein solcher Ofen fasst ungefähr 14 Klafter Kalkstein, und es können aus ihm von 12 zu 12 Stunden 25 — 30 Tonnen gahr gebrannten Kalkes ausgezogen werden. Auf 15 Tonnen Stückkalk erhält man nur etwa $\frac{1}{4}$ Tonne Mehlkalk. Eine nähere Beschreibung sowohl der Rüdersdorfer, wie anderer Kalköfen findet man in Schubarth's Handbuch d. techn. Chem., 3. Aufl., Bd. 1, S. 392; ferner in Knapp's Lehrb. d. chem. Technologie Bd. 1, S. 608. — Das Brennen der Muschelschalen, wie es in Holland, Norddeutschland u. s. w. gebräuchlich ist, wird gewöhnlich in Gruben oder Meilern vorgenommen. Die Erfahrung soll ergeben haben, dass hierzu eine höhere Temperatur oder doch wenigstens ein länger fortgesetztes Erhitzen erfordert wird, als beim Brennen der Kalksteine. Wenn dies auf keiner Täuschung beruht, so lieſse sich der Grund davon vielleicht in der den Muschelschalen beigemengten animalischen Substanz suchen, welche die einzelnen Kalktheile bei der Erhitzung mit einer schwer verbrennlichen Kohle umgiebt. Hiergegen streitet aber eine andererseits gemachte Erfahrung, dass nämlich Stinkstein und Anthrakonit, eben wegen beigemengter bituminöser und kohliger Theile, leichter als gewöhnlicher Kalkstein kaustisch zu brennen seyn sollen. Aller aus Muschelschalen dargestellte Aetzkalk ist etwas phosphorsäurehaltig, was jedoch bei seiner Anwendung zum Mörtel von keiner Bedeutung ist. Auch in manchen Arten Kalkstein (s. d.) hat man neuerlich Phosphorsäure nachgewiesen.

Werden Stücke gebrannten Kalkes der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so zerfallen sie allmälig, indem sie sowohl Feuchtigkeit als Kohlensäure anziehen. Nach den Untersuchungen von Fuchs ist das Product dieses Processes eine Verbindung von 1 Atom kohlensaurem Kalk mit 1 Atom Kalkhydrat, $CaO.CO_2 + CaO.HO$, welche Doppelverbindung, selbst bei vieljähriger Berührung mit der Atmosphäre, sich nicht mehr verändert. Dasselbe Product bildet sich nach und nach aus dem zum Mörtel verwendeten gelöschten Kalk. *Th. S.*

Kalk, gelöschter, s. **Kalkhydrat**.

Kalk, hydraulischer, s. **Cäment**.

Kalkhydrat, **Gelöschter Kalk**. Atomgewicht = 468,5. Formel: CaO.HO.

Es entsteht beim Fällen von löslichen Kalksalzen mit ätzenden Alkalien als weifser, voluminöser Niederschlag, und beim Besprengen oder Uebergiefsen von gebranntem Kalk mit Wasser. Das Wasser wird unter starker Wärmeentwickelung aufgenommen, die sich bei grofsen Massen bis zum Glühen steigern kann. Bei Anwendung von wenig Wasser zerfällt der gebrannte Kalk zu einem lockern Pulver, eine gröfsere Menge des erstern bildet damit einen Teig, der beim Erkalten hart wird und durch noch mehr Wasserzusatz einen weifsen Brei darstellt. (S. d. Art. **Kalkmilch**.) Durch Abdampfen von Kalkwasser in einer Retorte oder unter der Luftpumpe kann man das Kalkhydrat krystallisirt erhalten.

Das Kalkhydrat ist ein wesentlicher Bestandtheil des Mörtels und findet auch sonst in der Technik, in der Gerberei und Färberei, zur Bereitung von Chlorkalk u. s. w. vielfache Anwendung. *Wp.*

Kalkmergel s. **Mergel**.

Kalkmilch nennt man das breiartige Gemisch von Kalkwasser und Kalkhydrat, welches entsteht, wenn man gebrannten Kalk mit weniger Wasser anrührt, als zur gänzlichen Auflösung nöthig ist. *Wp.*

Kalköl hiefs ehemals die dickliche Flüssigkeit, welche durch Zerfliefsen des Chlorcalciums an der Luft entsteht. *Wp.*

Kalkrahm hiefs ehemals das Häutchen von kohlensauren Kalk, welches sich auf der Oberfläche des Kalkwassers bildet, wenn dieses der Luft ausgesetzt ist. *Wp.*

Kalksalpeter s. **salpetersaurer Kalk**.

Kalksalze s. **Calciumsalze** (Suppl.).

Kalkschwefelleber s. **Calciumsulfuret** und **Hepar**.

Kalkspath — **Karbonspath** (**Breithaupt**); **Rhomboëdrisches Kalkhaloid** (**Mohs**.) — *Chaux carbonatée*. — *Carbonate of Lime* —. Der natürlich vorkommende, hexagonal (rhomboëdrisch) krystallisirte kohlensaure Kalk von der Zusammensetzung $CaO . CO_2$. Die chemisch reinste Art desselben ist der Doppelspath (s. d.). Andere Kalkspäthe enthalten häufig geringe Mengen fremder Bestandtheile, besonders kohlensaures Eisenoxydul, kohlensaures Manganoxydul und kohlensaure Talkerde; mitunter kommt auch Bitumen darin vor. — Sehr vollkommen spaltbar nach den Flächen eines Rhomboëders, dessen Scheitelkantenwinkel beim Doppelspath, nach den Messungen von **Malus** und **Wollaston**, $105^0\ 5'$ beträgt. **Breithaupt**[1]) hat durch überaus zahlreiche Messungen erwiesen, dass dieser Winkel bei Kalkspäthen von verschiedenen Fundorten und mehr oder weniger verschiedenem Habitus zwischen $105^0\ 0'$ und $105^0\ 17'$ schwankt, und dass diese Winkelverschiedenheiten zum Theil mit abweichendem specifischen Gewichte

[1]) Dessen Handb. d. Mineral. Bd. 2, S. 206—220.

verbunden sind. In Folge dieser Thatsachen hat Breithaupt die Kalkspäthe in folgende Abtheilungen gebracht.

Benennung.	Scheitelkantenwinkel des Rhomboëders.	Specif. Gewicht.
Archigonaler Kalkspath . . .	105° 0′	2,690 — 2,754
Kuphoner » » . . .	105° 2½′	2,652 — 2,678
Eugnostischer » » . . .	105° 5¾′	2,700 — 2,730
Polymorpher » » . . .	105° 8′ — 105° 8¾′	2,707 — 2,749
Meroxener » » . . .	105° 11′	2,689 — 2,705
Haplotyper » » . . .	105° 13½′	2,728 — 2,729
Meliner » » . . .	105° 17′	2,695 — 2,697

Zum Theil rühren diese Abweichungen wahrscheinlich von kleinen Beimengungen — $FeO.CO_2$, $MnO.CO_2$ und $MgO.CO_2$ (vielleicht auch $KO.CO_2$ und $NaO.CO_2$?) — her, zum Theil jedoch mögen sie auch andere Ursachen haben. Der Scheitelkantenwinkel 105° 8′ — 105° 8¾′ kommt, nach Breithaupt, am häufigsten vor. — Der Glanz der Kalkspäthe variirt zwischen Glas-, Perlmutter- und Fettglanz. Die reinsten Varietäten sind vollkommen farblos und durchsichtig, und mit ausgezeichneter doppelter Strahlenbrechung begabt. Nicht selten werden gefärbte Kalkspäthe, gewöhnlich mit lichten Nüancen, angetroffen; diese pflegen einen geringeren Grad von Durchsichtigkeit zu besitzen, zuweilen auch ganz undurchsichtig zu seyn. — In Säuren, selbst verdünnten und schwachen, unter Brausen leicht und vollständig löslich. Vor dem Löthrohre brennt er sich kaustisch und zeigt sich hierbei in der Löthrohrflamme stark leuchtend. — Der Kalkspath ist eines der verbreitetsten Mineralien. Er findet sich in Drusenräumen sowohl geschichteter als ungeschichteter (plutonischer und vulkanischer) Gesteine, vorzugsweise häufig aber und meist ausgezeichnet krystallisirt in Gängen verschiedener Art, besonders Erzgängen. So z. B. im Sächsischen Erzgebirge und im Harze. Die Art seines Vorkommens in diesen Gängen lässt kaum einen Zweifel darüber aufkommen, dass er hier stets auf nassem Wege — wenn auch vielleicht mehr oder weniger durch höhere Temperatur unterstützt — gebildet wurde. Nicht selten findet man Kalkspäthe verschiedenen Alters, welche in Krystallkrusten, parallel den Saalbändern des Ganges, unmittelbar auf einander folgen oder durch Lagen anderer Mineralien von einander getrennt sind. Solche Kalkspäthe pflegen dann jene von Breithaupt hervorgehobenen Unterschiede in den Krystallwinkeln und im specifischen Gewichte zu zeigen. — Eine sehr umfassende Zusammenstellung der mineralogisch wichtigen Eigenthümlichten des Kalkspaths findet man in Hausmann's Handb. d. Mineral. Bd. 2, S. 1256 — 1294. *Th. S.*

Kalkspiefsglanzleber s. **Antimonpersulfid-Calcium.**

Kalkstein werden alle diejenigen Gebirgsarten genannt, welche kohlensauren Kalk zu ihrem Hauptbestandtheil haben. Als accessorische Beimengungen vieler Kalksteine treten besonders folgende Substanzen auf: 1) Kieselerde und Thonerde. Erstere ist in den krystallinischen Kalksteinen zuweilen als fein eingemengter krystallinischer Quarz, in den dichten Kalksteinen zuweilen als Sand in geringer Menge vorhanden; am häufigsten aber pflegt sie in Verbindung mit Thonerde, als

Thon, beigemengt zu seyn [1]). Auch Kalksteine mit einem Gehalt an kieselsaurem Kalk kommen vor, so z. B. bei Gjellebäk im südlichen Norwegen. Die Quantität des beigemengten Thons steigt oft bis zu mehreren und vielen Procenten, wodurch Uebergänge aus dem Kalkstein in den Mergel (s. d.) stattfinden. 2) Eisen; theils als Eisenoxyd, theils als kohlensaures Eisenoxydul. Gewöhnlich nur in geringen Mengen und Spuren. 3) Mangan; theils als Manganoxyd, theils als kohlensaures Manganoxydul. In noch geringerer Quantität als der vorhergehende Gemengtheil auftretend, oder auch ganz fehlend. 4) Talkerde, als kohlensaure Talkerde, ein sehr häufig vorkommender accessorischer Bestandtheil der Kalksteine, in der Regel 0,5 — 1,0 Procent kaum überschreitend. Durch Zunahme des Talkerdegehaltes geht der Kalkstein in den dolomitischen Kalk und Dolomit (s. d.) über [2]). 5) Phosphorsäure. Scheint nur in manchen Kalksteinen und in diesen nur in sehr unbedeutender Menge vorhanden Ein 0,2 Proc. übersteigender Gehalt dürfte bisher nicht nachgewiesen seyn [3]). 6) Alkalien, nämlich Natron und Kali, sind neuerlich von Th. Schramm [4]) und H. Fehling [5]) in einer beträchtlichen Anzahl von Kalksteinen aufgefunden worden. Schramm fand 0,1—0,3 Proc. Alkali, zum gröfsten Theile an Kohlensäure, in geringer Quantität an Salzsäure gebunden. Fehling erhielt aus thonhaltigen Kalksteinen bis gegen 3 Proc. kohlensaures Alkali. Nach dem erstgenannten Chemiker kommt Natron stets in gröfserer Menge als Kali vor, etwa in dem Verhältniss wie 2 Atom NaO zu 1 Atom KO. 7) Organische (bituminöse) Substanzen. Wohl alle Kalksteine, mit Ausnahme einiger krystallinischen, enthalten Spuren oder beträchtlichere Mengen hiervon. Im Anthrakonit, Stinkstein, bituminösen Kalk u. s. w. sind dieselben sehr deutlich erkennbar.

Was die physischen Eigenschaften der Kalksteine anbelangt, so lässt sich hierüber im Allgemeinen Folgendes bemerken. Nach ihrer Textur theilt man die Kalksteine in krystallinische und dichte. Erstere umfassen sämmtliche Arten des Marmors, letztere die des Kalksteins im engeren Sinne. Bei diesem zeigen sich Textur-Verschiedenheiten, je nachdem derselbe als gemeiner dichter Kalkstein, Rogenstein, Kreide, Breccienkalk, Kalkschiefer u. s. w. auftritt [6]). Die Farbe der

[1]) Von diesem constanten Auftreten der Thonerde in den Kalksteinen rührt es her, dass alles auf gewöhnliche Art im Grofsen bereitete kaustische Kali mehr oder weniger thonerdehaltig ist. Wird nämlich die Auflösung des kohlensauren Kalis zu ihrer Kausticirung mit gebranntem Kalk gekocht, so löst sich die in letzterem vorhandene Thonerde in der gebildeten kaustischen Kalilauge auf.

[2]) Ueber den Gehalt verschiedener Kalksteine an Kieselerde, Thonerde (Thon), Eisen, Mangan und Talkerde giebt es zahlreiche Untersuchungen. Eine der älteren derselben ist die von C. G. Gmelin (Naturwissenschaftliche Abhandlung, herausgegeben von einer Gesellschaft in Würtemberg, Bd. I., S. 153), die sämmtlichen Kalkformationen Schwabens umfassend. Ferner findet man viele hierher gehörige Analysen in den Annal. des mines, unter den Resultaten der in den Laboratorien der Departements gemachten Erfahrungen. So unter anderen in T. XX, 3. sér., p. 193, 312, 539 und 569 (Sauvage, Diday, Gruner, Senez); T. IV, 4. sér., p. 143 (G. de Nerville); T. X, 4. sér. p. 663 (Gruner).

[3]) Gruner, Annal. d. min. T. X, 4. sér., p. 663. — Th. Schramm, Journal für pract. Chemie. Bd. 47, S. 440. — H. Fehling, ebendaselbst, S. 446.

[4]) Th. Schramm l. c.

[5]) H. Fehling l. c.

[6]) Cotta, Leitfaden und Vademecum d. Geogn. S. 192. — Hartmann, Handwörterbuch d. Miner. u. Geogn. S. 290.

Kalksteine, obgleich im Allgemeinen zu Weifs oder doch zu lichten Nüancen hinneigend, ist aufserordentlich verschieden; manche Kalksteine, besonders Marmorarten, treten mit sehr lebhaften Farben auf. Der Glanz des Marmors ist, wie er sich als Folge dessen Zusammensetzung aus krystallinischen Kalkspathpartikeln ergiebt. Die dichten Kalksteine erscheinen alle matt auf dem Bruche. Die Härte der reinsten Kalksteinsorten kommt der des Kalkspaths gleich. Durch Einmengung von Kieselerde, Thon u. s. w. wird die Härte etwas erhöht. Das specif. Gew. der verschiedenen Kalksteine liegt etwa zwischen 2,6 und 2,8.

Eine in mehrfacher Beziehung wichtige Eintheilung der Kalksteine ist die nach ihrer geognostischen Formation (s. Formation). Die Beobachtungen der Geognosten haben ergeben, dass zu allen geologischen Perioden Kalksteine gebildet worden sind. Es giebt daher Ur-, Uebergangs-, Flötz- und tertiäre Kalksteine. Am grofsartigsten treten die Kalksteinbildungen der Flötzzeit auf. Die der Urperiode sind stets krystallinisch, besitzen aber diese Eigenschaft nicht ausschliefslich, sondern dieselbe kommt ausnahmsweise auch Kalksteinen anderer Perioden zu. Die Ursache dieser Krystallinität dürfte, zum grofsen Theile wenigstens, in einer hohen Temperatur bestehen, welche früher auf die betreffenden Kalksteine eingewirkt hat. Die bekannten Versuche von James Hall[1]) haben gelehrt, dass kohlensaurer Kalk unter hohem Druck zu einer krystallinischen, dem natürlichen Marmor ganz ähnlichen Masse geschmolzen werden kann. Allerdings berechtigt dies Experiment nicht zu dem Schlusse, dass jeder krystallinische Kalkstein durch Hitzwirkung entstanden seyn muss. Dass auch auf rein nassem Wege und bei gewöhnlicher Temperatur marmorartige Gebilde entstehen können, davon zeugen die sogenannten Tropfsteine, nämlich die in vielen Kalksteinhöhlen (z. B. Baumannshöhle, Bielshöhle im Harz) durch die auflösende Wirkung des kohlensäurehaltigen Wassers vor sich gehenden Bildungen eines krystallinischen Kalksinters. Möglicherweise sind bei der Bildung des Marmors, ähnlich wie bei der des Granits (s. d.), Feuer und Wasser zugleich thätig gewesen. Dass sich wenigstens mancher Marmor nicht in dem Zustande einer vollkommenen Schmelzung befunden haben kann, geht aus den darin angetroffenen, völlig scharf ausgebildeten Versteinerungen hervor[2]).

Wenn der Chemiker die Frage aufwirft, auf welche Weise die Kalksteinmassen der verschiedenen geologischen Perioden — besonders die überaus grofsartigen der Flötz-Zeit — gebildet worden sind? so kann der Geolog hierauf vor der Hand keine ganz genügende Antwort ertheilen. Einige Forscher sind der Ansicht, dass der gröfste oder doch gröfsere Theil dieses kohlensauren Kalkes als chemischer Niederschlag aus dem Wasser der Meere (und Seen) erzeugt wurde, während andere annehmen, dass derselbe vorzugsweise von allmälig angehäuften Massen mehr oder weniger zerstörter Conchylien-Reste herrührt. Wäre letzteres der Fall, so müsste die Phosphorsäure ein, in keinem (als wirkliche Gebirgsart auftretendem) Kalksteine fehlender Bestandtheil seyn; was aber, so weit dies jetzt als ermittelt gelten kann, nicht der Fall ist. Dagegen spricht der, wie es scheint, sehr allgemein verbreitete Gehalt der Kalksteine an Alkalien — theils an Kohlensäure, theils an Salzsäure gebun-

[1]) Edinb. Phil. Transact.

[2]) Unter anderen im Marmor von Gjellebäk bei Drammen in Norwegen.

den — jedenfalls für eine unter Bedeckung von Meerwasser vor sich gegangene chemische Bildung, die jedoch bei der Anhäufung ihres Materials durch die Zerstörung von Conchylien und anderen Meeresthieren unterstützt wurde. — Die ursprünglich in nicht krystallinischem Zustande (wenigstens nicht als Marmor) unter dem Meere gebildeten Kalksteinablagerungen wurden später stellenweise von Graniten oder anderen plutonischen Silikatgesteinen durchbrochen und dadurch, so weit sich die erhitzende Wirkung der letzteren auf sie erstreckte, in krystallinischen Kalkstein umgewandelt. Eine andere Folge dieses Contactes war die Bildung gewisser Mineralien an der gemeinschaftlichen Gränze beider Gesteine. Fast an allen Orten, wo granitische Gesteine mit Marmor in Berührung sind, finden wir als charakteristische Contact-Producte: Granat, Vesuvian, Tremolith, nicht selten auch Chondrodit, Spinell (Pleonast) u. s. w.

Der Kalkstein gehört zu den verbreitetsten Gebirgsarten unserer Erdrinde; es giebt nur wenige Länderstriche von gröfserer Ausdehnung, wo derselbe ganz fehlt. Eine weit beschränktere Verbreitung kommt dagegen den Kalksteinen gleichen geologischen Bildungsalters zu. In manchen Ländern fehlen gewisse Kalksteine ganz; wie z. B. in England der Muschelkalk. Eine interessante Thatsache dieser Art ist neuerlich von L. v. Buch [1]) zur Sprache gebracht worden. Derselbe hat nämlich gezeigt, dass die Kreide-Formation nördlich und südlich vom Aequator nirgends über den 60sten Breitengrad hinaus vorzukommen scheint.

Th. S.

Kalktuff, ein poröser Kalkstein, durch Absatz aus kalkhaltigem Quellwasser gebildet. Quellen nämlich, welche durch ihren Gehalt an freier Kohlensäure kohlensauren Kalk aufgelöst enthalten, setzen diesen ab, sobald erstere nicht mehr durch höheren Druck darin zurückgehalten wird. Rings um die Ausmündungen solcher Quellen häufen sich Niederschläge von kohlensaurem Kalk an, zuweilen gemengt mit noch anderen Substanzen. Diese Entstehung bringt es mit sich, dass der Kalktuff, im Vergleich zu den aus dem Meer- und Seewasser abgelagerten Kalksteinen, nur selten in beträchtlichen Massen angetroffen wird. Mitunter ist derselbe feinkörnig krystallinisch und gleicht alsdann bei seiner Porosität gewissen Dolomiten. Organische Reste der gegenwärtigen geologischen Periode (Knochen von verschiedenen noch lebenden Thierracen, zuweilen selbst Menschenknochen, ferner Abdrücke von Blättern, Gräsern und Moosen, Schneckengehäuse u. s. w.) werden häufig darin angetroffen. Ein Kalktuff von nur sehr geringer Ausdehnung, aber interessant durch die Menge und Verschiedenartigkeit der darin vorkommenden organischen Reste, ist der von Robschütz (zwischen Freiberg und Meifsen) in Sachsen. — Kalktuffbildungen verschiedener Gegenden sind unter mancherlei Namen bekannt; so z. B. Tuffkalk, Tuffstein, Duckstein, Osteocolla, Travertin (Tivoli bei Rom), Kunkur (Ostindien) u. s. w.

Th. S.

Kalkwasser ist eine Auflösung von Kalkhydrat in Wasser, welche durch Uebergiefsen von gebranntem Kalk oder Kalkhydrat mit

[1]) Betrachtungen über die Verbreitung und die Gränzen der Kreide-Bildungen. Bonn 1849 (aus den Verhandlungen des naturhist. Vereins der Preufs. Rheinlande und Westphalens).

einer hinreichenden Menge Wasser gewonnen wird. Ersterer bedarf zur Auflösung 600 — 700, letzteres 300 — 400 Th. kaltes Wasser. Heifses Wasser nimmt noch weniger auf, weshalb ein in der Kälte bereitetes Kalkwasser beim Erwärmen sich trübt.

Das Kalkwasser hat weder Geruch noch Farbe; es schmeckt und reagirt alkalisch. Gewöhnlich besitzt dasjenige Wasser, welches man als erstes Filtrat oder ersten Abgufs einer dünnen Kalkmilch erhält, eine viel stärkere alkalische Reaktion, als die späteren Abgüsse, was von einem geringen Kali- und Natrongehalt herrührt, der theils in dem Kalk präexistirt, theils von der Asche des Brennmaterials abstammt. Will man sich daher reines alkalifreies Kalkwasser bereiten, so muss man das Kalkhydrat zuvor erst einige Male mit Wasser übergiefsen und auswaschen. Aus der Luft zieht es leicht Kohlensäure an, wobei sich an der Oberfläche eine Kruste von basisch kohlensaurem Kalk bildet, die niederfällt und sich so oft erneuert, als noch Kalk aufgelöst vorhanden ist. Beim Abdampfen in einer Retorte oder unter der Luftpumpe giebt das Kalkwasser krystallisirtes Kalkhydrat. *Wp.*

Kameeltalg s. Fette. Bd. III. S. 111.

Kamillenöl. Die Kamillenblumen (*Matricaria chamomilla L.*) geben bei der Destillation mit Wasser eine geringe Menge eines dunkelblauen, dickflüssigen, stark riechenden Oeles, welches in Alkohol und Aether mit blauer Farbe löslich ist. Nach Bornträger's Untersuchung lässt sich dasselbe durch Rectification mit Wasser nicht in mehrere verschiedene Oele trennen, die erste wie die letzte Portion geht dunkelblau gefärbt über. Bei 0° wird das Oel ganz dick, aber es scheidet sich kein Stearopten aus, obwohl in dem käuflichen Oele, zuweilen weifsliche Blättchen bemerkbar sind. Längere Zeit aufbewahrt, verliert das Oel allmälig seine blaue Farbe und geht in ein schmutziges Braungrün über. Bornträger fand bei der Analyse eines 14 Tage lang über Chlorcalcium getrockneten Oels

	I.	II.	III.	IV.
C	79,85	79,81	79,58	78,26.
H	10,60	10,69	10,83	—
O	9,55	9,50	9,61	—

Die beiden letzten Analysen sind mit der ersten und letzten Portion eines für sich rectificirten Oeles gemacht. Bei dieser Rectification blieb ein brauner harziger Rückstand; das Gas des Oeles war farblos.

Wird das bei der Destillation des Oels mit übergehende Wasser mit Aether geschüttelt, so bleibt nach Verdunstung des Aethers ein farbloses Oel zurück, welches ganz anders riecht, wie das Kamillenöl. *Wp.*

Kamillenöl, römisches, aus den Blumen von *Anthemis nobilis* gewonnen, ist ziemlich gelb, von angenehmen starkem Geruch und brennendem Geschmack. Es fängt bei 160° an zu sieden: der Siedepunkt steigert sich allmälig bis 210°, während der Rückstand immer reicher an Harz wird. Nach Gerhardt destillirt bei Behandlung des rectificirten Oels mit schmelzendem Kalihydrat unter Entwickelung von Wasserstoffgas ein öliger Körper von der Zusammensetzung des Camphers = $C_{10}H_8$ über, welcher angenehm nach Citronen riecht, wie das

Cymen, bei 175° siedet, mit Schwefelsäure aber keine gepaarten Verbindungen giebt. Das Kali findet sich mit Angelikasäure gesättigt, welche sich auf Zusatz von Schwefelsäure in stechenden Dämpfen erhebt, die durch Abkühlen leicht Krystalle bilden. Wird das Erhitzen des Oels mit dem Kali nicht weit genug getrieben, so verbinden sie sich blofs zu einer Gallerte, aus welcher das Oel durch Wasser unzersetzt abgeschieden wird. Kalilauge wirkt gar nicht auf das Oel ein. Erhitzt man es mit einer Auflösung von Kali in Alkohol, so entwickelt sich kein Gas, aber es bildet sich baldriansaures Kali und in dem Alkohol bleibt das obenerwähnte Oel von der Zusammensetzung des Camphers aufgelöst. Durch Zusatz von Wasser und Chlorcalcium lässt es sich aus der Auflösung abscheiden und schwimmt auf der Oberfläche. Es muss über Kalium rectificirt werden, wenn man es ganz rein haben will. — Zuweilen reagirt das römische Kamillenöl sauer. Dies rührt von einem Gehalte an Angelicasäure her, welche sich durch Einfluss der Luft allmälig daraus gebildet hat (Gerhardt). *Wp.*

Kammfett s. **Fette**. Bd. III. S. 111.

Kampfer, Kampfersäure, s. **Camphor, Camphorsäure**.

Kaneelstein s. **Granat**.

Kanonenmetall, Kanonengut, s. **Geschützmetall**.

Kaolin. Eine aus dem Chinesischen entlehnte Benennung für die Porcellanerde (s. d.), welche in China früher gekannt und benutzt wurde als in Europa. *Th. S.*

Kapelle s. **Abtreiben**.

Kapnomor (von καπνος, Rauch, und μοιρα, Antheil) findet sich, nach Reichenbach, mit Kreosot, Pikamar, Eupion u. s. w. in allen Arten von Theer, Buchentheer, Steinkohlentheer, Thiertheer, und macht einen ziemlich bedeutenden Antheil derselben aus. Seine Zusammensetzung ist noch unbekannt.

Das Kapnomor wird auf folgende Art gewonnen. Man destillirt Buchentheer in der Art, dass diejenige Portion des Destillats, welche leichter ist als Wasser, abgesondert und nur die specifisch schwerere in Arbeit genommen wird. Diese befreit man durch Schütteln mit kohlensaurem Kali von anhängender Essigsäure, worauf sie abgenommen und mit Kalilauge von 1,2 specif. Gewicht gemengt wird. Sollte sie dabei erstarren durch Bildung von Pikamarkali, so muss man sie durch gelindes Erwärmen flüssig erhalten. Dasjenige, was bei wiederholter Behandlung mit Kalilauge von der angegebenen Stärke sich nicht auflöst, wird aus der Arbeit entfernt, die Auflösung aber zur Fortschaffung von etwa vorhandenem Eupion in einem offenen Gefäfse eine kurze Zeit im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten setzt man verdünnte Schwefelsäure in geringem Ueberschusse hinzu, nimmt das freiwerdende Oel ab und mischt es in einer Retorte mit so viel Kalilauge, dass die Flüssigkeit nach dem Umschütteln alkalisch reagirt. Darnach wird fast bis zur Trockne destillirt. Das Destillat, welches jetzt klar und farblos

ist, löst man nun in Kalilauge von 1,16 specif. Gew. und verfährt ganz ebenso wie vorhin; der Antheil nämlich, welcher bei dieser zweiten Behandlung mit schwächerer Lauge ungelöst bleibt, wird abgesondert, die Lösung bis zum Sieden erhitzt, dann mit Schwefelsäure versetzt und das dadurch frei gewordene Oel nach Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaction destillirt. Das Destillat unterwirft man zum dritten und vierten Male einer ganz gleichen Procedur, nur mit dem Unterschiede, dass immer schwächere Kalilauge von 1,08 und 1,05 specif. Gewicht angewendet wird, bis zuletzt kein Rückstand mehr erscheint. Wenn nun bei den ersten Behandlungen des Theeröls mit den stärkeren Laugen der darin unauflösliche Antheil ganz aus der Arbeit entfernt wurde, so benutzt man im Gegentheil die bei Anwendung der schwächeren Laugen sich ergebenden Rückstände zur weitern Behandlung auf Kapnomor. Dasselbe ist zwar im reinen Zustande in Kalilauge nicht auflöslich, aber durch Vermittelung von Kreosot und anderen Substanzen, womit es in dem Theeröle gemengt ist, wird es zuerst davon aufgenommen und scheidet sich später ab, wenn jene Substanzen durch die auf einander folgenden Behandlungen mit schwächeren Laugen allmälig entfernt werden.

Zur weiteren Reindarstellung des Kapnomors werden die obigen Rückstände nochmals mit Kalilauge von 1,2 specif. Gewicht stark geschüttelt, wodurch ein Gehalt an Kreosot entfernt wird, dann lässt man klären und destillirt das von der Lauge abgenommene Oel. Das farblose Destillat wird vorsichtig unter Umrühren mit einem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure gemischt, wobei es sich erhitzt und roth färbt.

Sind die vorhergehenden Operationen mit Kalilauge richtig ausgeführt, so darf sich jetzt auf der Oberfläche der Flüssigkeit kein Eupion mehr ausscheiden. Nach dem Erkalten derselben wird sie mit der doppelten Menge Wasser gemischt, wobei sie sich erhitzt und trübt; beim ruhigen Stehen erscheint eine kleine Menge Oel auf der Oberfläche, welche entfernt wird. Darauf neutralisirt man mit Ammoniak, nimmt das, was sich hiernach ausscheidet, ab, und unterwirft die Flüssigkeit der Destillation. Anfangs geht blofs ammoniakalisches Wasser über, dann fast reines Wasser; erst wenn der Rückstand in der Retorte trocken zu werden beginnt und die Hitze verstärkt wird, destillirt ein ölartiger Körper. Dieser wird nochmals einer gleichen Operation mit Schwefelsäure und Ammoniak unterworfen und wieder destillirt. Das Destillat wäscht man mit etwas Kalilauge und destillirt es darnach ein oder zwei Mal mit Wasser. Hat das übergehende Oel ein specif. Gewicht von 0,98 erreicht und ist der Siedpunkt auf 185° C. gestiegen, so muss die Destillation unterbrochen werden. Das Uebergegangene wird endlich mit Chlorcalcium getrocknet und für sich rectificirt. Das so dargestellte Kapnomor darf sich mit Salzsäure nicht blau färben und muss einen angenehmen, gewürzhaften Geruch haben.

Das Kapnomor ist eine wasserklare, stark irisirende Flüssigkeit von angenehmem, punschähnlichem Geruche. Es schmeckt anfangs fast gar nicht, bald darauf aber unerträglich beifsend. Sein specif. Gewicht ist bei 20° C. = 0,9775. Es leitet die Elektricität nicht, erzeugt auf Papier Flecke, die nach und nach wieder verschwinden und zeigt keine Veränderung der Reagenzpapiere. An der Luft verändert es sich nicht; im Platinlöffel erhitzt oder an einem Dochte brennt es mit stark rufsen-

der Flamme. In kaltem Wasser ist es äufserst wenig, in siedendem etwas mehr löslich. Mit Alkohol, selbst mit ziemlich wasserhaltigem, ist es in allen Verhältnissen mischbar. Auch in Aether, ätherischen und fetten Oelen ist es auflöslich. Jod, Phosphor, Schwefel, Selen, sind im Kapnomor mehr oder weniger löslich, Brom und Chlor wirken zersetzend darauf ein. Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt es sich und wird braun, nach einiger Zeit bilden sich in der Flüssigkeit Krystalle eines neuen Körpers, aufserdem entsteht Kohlenstickstoffsäure und Oxalsäure In concentrirter Schwefelsäure von 1,850 ist es sehr löslich. Es wird dabei keine schweflige Säure gebildet und auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus der rothen Auflösung nichts wieder ab. Das Kapnomor scheint mit Schwefelsäure eine gepaarte Verbindung zu bilden. Neutralisirt man eine Auflösung desselben in Schwefelsäure mit concentrirter Kalilauge, so scheidet sich ein Salz ab, welches Kapnomor so fest gebunden hält, dass es durch absoluten Alkohol nicht ausgezogen wird. Aehnlich verhält es sich mit schwefelsaurem Ammoniak und Kapnomor, wie auch schon aus der Darstellung erhellt. — Chlor- Brom- und Jod-Wasserstoffsäure, so wie auch wässerige Auflösungen organischer Säuren zeigen keine merkliche Einwirkung auf Kapnomor, nur Essigsäure löst etwa $1/3$ Procent davon auf. Dagegen löst es mehrere organische Säuren, wenn diese im trockenen Zustande damit in Berührung gebracht werden. Kalium hat in der Kälte wenig Wirkung auf Kapnomor. Beim Erhitzen entwickeln sich Bläschen, und braune Flocken in geringer Menge werden gebildet. Kali, sowohl wasserfreies als das Hydrat, werden von Kapnomor nicht aufgelöst, nach einiger Zeit, besonders in erhöhter Temperatur bilden sich jedoch braune Flocken. Kalilauge ist in jeder Concentration ohne Wirkung auf Kapnomor. Natron verhält sich ebenso. Kalk- und Barythydrat sind selbst in der Siedhitze ganz wirkungslos. Ebenso wird Ammoniakflüssigkeit nicht aufgenommen. Die meisten Salze werden vom Kapnomor in der Kälte nicht angegriffen, in der Siedhitze lösen sich manche etwas auf. Viele indifferente organische Substanzen, wie Campher, Stearin, ferner Harze, Kautschuk und verschiedene Farbstoffe werden vom Kapnomor besonders in der Siedhitze leicht aufgelöst, auch einige organische Basen sind darin auflöslich.

Eine besondere Anwendung hat das Kapnomor noch nicht gefunden.

Wp.

Karat, Karatirung, sind technische Benennungen, welche aus **Grad** (gradus) und **Gradirung** entstanden zu seyn scheinen. **Karat** bezeichnet eine Gewichtseinheit, deren man sich bei Abwägung des Goldes und der Edelsteine — besonders der Diamanten — bedient. 24 Karat sind = 1 Mark (= 16 Preuss. Loth). Den Feingehalt (Goldgehalt) der Goldlegirungen bezeichnet man auf die Weise, dass z. B. eine Gold- Kupfer-Legirung, welche in der Mark 18 Karat Gold und 6 Karat Kupfer enthält, 18**karätig** genannt wird. Unter **Karatirung** ist das Legiren des Goldes mit Kupfer oder Silber zu verstehen; ersteres pflegt man die **rothe**, letzteres die **weifse Karatirung** zu nennen. Ein mit Kupfer und Silber legirtes Gold heifst **gemischt karatirt**.

Th. S.

Karlsbader Salz, heifst derjenige Salzrückstand, welcher durch Abdampfen des berühmten Wassers des Sprudelbrunnens zu

Karlsbad erhalten wird; es besteht seiner gröfsten Menge nach, wie aus der Zusammensetzung des Wassers vorherzusehen ist, aus schwefelsaurem Natron und Kochsalz. Das in Schachteln verpackte Salz wurde früher zu ziemlich hohem Preise verkauft, jetzt hat der Absatz sehr aufgehört. *V.*

Karbolsäure syn. mit **Phenylsäure**.

Karmin s. **Carmin**.

Karpholit, καρφος, Stroh, und λιθος, Stein, in Bezug auf das strohähnliche Ansehn, welches dieses Mineral durch seine blassgelbe Farbe und sein strahliges (spreuähnliches) Gefüge erhält. Es wurde zuerst von Steinmann [1]), später von Stromeyer [2]) analysirt. Als Resultate dieser Analysen ergaben sich:

	Nach Steinmann.		Nach Stromeyer.
Kieselerde	37,53		36,154
Thonerde	26,47		28,669
Manganoxyd	18,33		19,160
Eisenoxyd	6,27	Eisenoxydul	2,290
Kalkerde	—		0,271
Wasser	11,36		10,780
Flusssäure	—		1,470
	99,96		98,794

Hieraus hat Berzelius [3]) die Formel

$$\left.\begin{matrix} 3\,MnO \\ 3\,FeO \end{matrix}\right\} SiO_3 + 3(Al_2O_3 . SiO_3) + 6HO$$

abgeleitet, indem er annahm, dass die Flusssäure mit der Kieselerde des ersten Gliedes und einem entsprechenden Theile der Basen zu einem Fluorsilikate verbunden sey. Bevor jedoch nähere Untersuchungen über die Oxydationsstufen, in welchen sich Mangan und Eisen in diesem Minerale befinden, angestellt sind, dürfte es gewagt seyn, über die Formel desselben zu entscheiden. — Von Säuren kaum angreifbar. — Bisher ist der Karpholit nur bei Schlackenwalde in Böhmen vorgekommen.

Th. S.

Karphosiderit, abgeleitet von καρφος, Stroh, und σιδηρος, Eisen, in Bezug auf die strohgelbe Farbe und den Eisengehalt dieses an der Küste von Labrador vorkommenden Minerals. Es wird hierselbst in derben, theils nierenförmigen, theils rindenartigen Massen, auf eisenschüssigem Glimmerschiefer sitzend, angetroffen; scheint also ein Zersetzungsproduct zu seyn. Von seiner chemischen Zusammensetzung weifs man nur so viel, dass es als ein wasserhaltiges basisch phosphorsaures Eisenoxyd zu betrachten seyn dürfte. *Th. S.*

Karstenit s. **Anhydrit**.

Karthäuserpulver s. **Antimonkermes**.

1) Schweigg. Journ. XXV. S. 413.
2) Unters. d. Mineralkörper.
3) Jahresb. II., S. 99.

Kartoffelfuselöl s. **Fuselöl** und **Amyloxydhydrat** (Supplement).

Katalyse. Die chemische Verwandtschaft zweier oder mehrerer Stoffe erleidet durch verschiedene Agentien häufig eine Veränderung, indem solche entweder vermehrt wird, so dass aus einem blofsen Gemische eine wirkliche chemische Verbindung entsteht, oder eine Verminderung der chemischen Verwandtschaft eintritt, welche sich durch Zersetzung einer bereits gebildeten Verbindung zu erkennen giebt. Derartige Veränderungen werden häufig durch Wärme, Licht oder Elektricität bewirkt; in nicht seltenen Fällen beobachtet man indessen, dass dieselbe Wirkung durch die Gegenwart eines Körpers hervorgerufen wird, welcher selbst weiter keinen Theil an der Verbindung oder Zersetzung nimmt. Berzelius, welcher zuerst die Aufmerksamkeit auf diese Vorgänge lenkte, schrieb den in dieser Weise wirksamen Stoffen eine eigenthümliche Kraft zu, welche er mit dem Namen katalytische Kraft (*καταλυω*, ich zerstöre) belegte; die Zersetzung selbst, welche diese Kraft bewirkt, nannte er Katalyse. Berzelius vermuthete, dass diese Kraft eine Aeufserung der elektrischen Kraft sey, indessen in ihrer Wirkung von der gewöhnlichen sehr verschieden. Mitscherlich nennt die Substanzen, welche eine derartige Wirkung äufsern, Contactsubstanzen, und den Process selbst eine chemische Wirkung oder Verbindung durch Contact. Er führt also nur das Thatsächliche an, ohne eine Erklärung der Wirkungen zu versuchen, wodurch übrigens dasselbe Resultat, wie durch den Namen katalytisch erreicht wird.

Ein gewisser Zusammenhang zwischen diesen eigenthümlichen Zersetzungen und Verbindungen ist allgemein anerkannt und viele Chemiker unterscheiden dieselben durch den gemeinschaftlichen Namen katalytische Erscheinungen von den gewöhnlichen chemischen Processen, ohne damit die Existenz einer eigenthümlichen katalytischen Kraft anzunehmen.

Beispiele dieser katalytischen Erscheinungen finden sich in der anorganischen Chemie nicht selten und kommen in der organischen Chemie sehr häufig vor. Es gehört hierher die Wirkung des Platins, wodurch ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser vereinigt wird; die rasche Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds bewirkt durch die Gegenwart von Platin, Silber, Fibrin etc. die Zersetzung des Ammoniakgases durch glühendes metallisches Eisen; die Verwandlung von Stärke in Dextrin und Zucker durch Kochen mit einem, wenig Schwefelsäure enthaltenden Wasser, die Umwandlung von Rohrzucker in Traubenzucker bei Berührung mit Säuren und endlich die zahlreichen Erscheinungen der Gährung und Fäulniss. Die Erklärung, welche Liebig von einem grofsen Theile dieser chemischen Zersetzungen gegeben hat, ist in den Art. Fäulniss und Gährung genauer mitgetheilt.

Stkr.

Kathion s. **Anion**.

Kathode s. **Anode**.

Kattundruckerei s. **Druckerei** (Suppl.).

Katzengold, **-silber**, syn. mit **Glimmer**.

Kauharz (Tuggkåda oder Spänkåda) von Berlin[1]) untersucht, wird ein Harz genannt, welches sich an den Fichtenstämmen in Schweden findet und in den nördlichen Theilen des Landes allgemein von dem Volke gekaut wird, und dem man die heilsamen Eigenschaften, die Zähne gesund und den Mund frisch zu erhalten, beilegt. Es sitzt in eignen Klumpen an den Fichtenstämmen neben gewöhnlichem Fichtenharz, von dem es dem Ansehen nach nur schwer zu unterscheiden ist, gewöhnlich da wo sie eine tiefere Verwundung erlitten haben; es scheint wie mit einer braunen Rinde überzogen und ist im Bruche milchweifs. Man kratzt die braune Decke ab, und formt in heifsem Wasser Kuchen daraus. Diese werden durch Einwirkung der Luft an der Oberfläche bald bräunlich roth, im Inneren bleiben sie gelblich. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur spröde, werden aber beim Kauen weich und bildsam. Sie schmecken balsamisch und etwas säuerlich. Nach längerem Kauen wird die Masse rosenroth und spröde.

Bei der Destillation mit Wasser geht mit letzteren ein dickflüssiges braungelbes Oel über, welches auf dem Wasser schwimmt und diesem den eigenthümlichen balsamischen Geruch und Geschmack des Harzes ertheilt. Dieses Oel macht indess nur einen geringen Theil des Harzes aus, und besitzt keinerlei Aehnlichkeit mit dem Terpentinöl.

Kocht man das zurückgebliebene Harz mit Wasser aus, so erhält man eine saure Flüssigkeit, welche zugleich noch den Geschmack und Geruch des Destillats besitzt. Man kann dies oft wiederholen und erhält stets wieder von der Säure in Auflösung, so dass es scheint, als bilde sie sich aus dem Harze durch Aufnahme von Wasser. Die saure Lösung setzt bei wochenlangem Stehen und freiwilligem Verdunsten, sternförmig zusammengruppirte, körnige, rosenrothe Krystalle ab. Versucht man die Flüssigkeit oder die Lösung der erhaltenen Krystalle abzudampfen, so erhält man eine harzähnliche Masse, aus der Wasser nur noch einen Theil der Säure unverändert auszieht. Reiner erhält man die Säure, wenn man die Lösung mit Bleiessig versetzt, wodurch ein schwefelgelber Niederschlag entsteht, und denselben, in Wasser oder Alkohol zertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Was von der Säure ungelöst mit dem Schwefelblei zurückbleibt, kann mit Alkohol ausgezogen werden. Diese Lösung liefert aber beim Abdampfen eine braungefärbte Säure

Die krystallisirte Säure ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heifsem. Die Lösung schmeckt und reagirt sauer wie die von Bernsteinsäure. In Alkohol ist die Säure viel leichter auflöslich und krystallisirt daraus in deutlichen, weifsen, strahligen Gruppen. Beim Erhitzen schmilzt die trockene Säure zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Durch höhere Temperatur wird sie zersetzt, es destillirt ein braunes Oel und Kohle bleibt zurück; an der Luft erhitzt, verbrennt sie wie Harz.

Ihre Lösung treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien aus und neutralisirt die Alkalien und alkalischen Erden vollkommen, indem sie sich damit zu gelben Verbindungen vereinigt, die nicht krystallisirt erhalten wurden. Sie sind löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die unreine Säure hinterlässt beim Auflösen in

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 31. S. 214.

concentrirter kohlensaurer Natronlauge ein braunes Harz; Zusatz von Salzsäure fällt aus der gelben Lösung fast weiſse reine Säure. Salpetersaures Silberoxyd giebt mit der wässerigen Lösung der Säure einen weiſsen, am Licht schnell schwarz werdenden Niederschlag; neutrales essigsaures Blei fällt sie nur dann, wenn sie sehr concentrirt ist, und der entstehende weiſse Niederschlag ist leicht löslich in mehr zugesetztem Wasser; basisch essigsaures Bleioxyd giebt auch mit sehr verdünnter und heiſser Lösung eine gelbe in Alkohol unlöslichen Fällung. Essigsaures Kupferoxyd giebt einen schmutzig-grünen Niederschlag. Eisenchlorid wird vollständig durch die Säure gefällt.

Das nach häufigem Auskochen des Harzes mit Wasser Zurückbleibende ist spröde, völlig löslich in Alkohol, hinterlässt aber, mit Aether übergossen, einen geringen weiſsen Rückstand. Es schmilzt zu einer braungelben Flüssigkeit. Kaustisches Kali trennt es in zwei Harze, von denen das eine, welches die gröſste Menge ausmacht, in überschüssigem Kali leicht löslich, das andere unlöslich ist. Ammoniak verhält sich ähnlich. Säuren fällen aus der Kalilösung das Harz in weiſsen, leicht zusammenbackenden Flocken. *V.*

Kautschuk s. Caoutschuk.

Kelp heiſst in England die durch Verbrennen gewisser Seegewächse (Tange) erhaltene Asche, welche auſser kohlensaurem Natron und anderen Salzen auch Jodnatrium enthält und deshalb zur Darstellung von Jod verwendet wird. *Wp.*

Keratin hat man die Substanz genannt, welche die wesentliche Grundlage der Horngewebe der Epidermis, des Ephitheliums etc. ausmacht. Nach Mulder ist das Keratin Proteinbioxyd, welches aber mit einer weit gröſseren Menge Sulfamid verbunden seyn soll, als das Proteinbioxyd des Faserstoffs. Vergl. Blutbilder (Supplement). *F.*

Kermesbeeren, *Grana Kermes.* So heiſsen wegen ihrer Farbe und beerenartigen Form die trächtigen Weibchen der Kermes-Schildlaus (*Coccus ilicis*), welche im südlichen Europa auf der Kermeseiche (*Quercus coccifera*) vorkommt. Die befruchteten Weibchen befestigen sich im März, wo sie etwa so groſs sind wie Hirsekörner, an den Zweigen und Blättern des Baumes, schwellen dort bis zur Gröſse einer Erbse an und werden darnach im April gesammelt, mit Essig besprengt, wodurch ihre Farbe von Violettschwarz in Braunroth übergeht, und getrocknet. Sie sind rundlich, etwa erbsengroſs, braunroth, glatt, leicht zerreiblich und mit einem körnigen, dunkelrothen Staube gefüllt, schmecken bitter. Nach Lassaigne enthalten sie einen rothen Farbstoff, der im Wasser löslich ist, ein scharfes Fett, Schleim und harnartige Materie. Ehemals wurde aus den Kermesbeeren durch Aufkochen mit Zuckersaft ein Syrup, *Syrupus* oder *Succus alkermes* bereitet.

Denselben Namen führen auch die beerenartigen Früchte der *Phytolacca decandra,* einer zu den Chenopodeen gehörigen, in Nordamerika und im südlichen Europa vorkommenden Pflanze. Sie sind dunkelroth, mit einem süſslichen Safte erfüllt und enthalten, nach Braconnot, auſser mehreren Salzen einen rothen Farbstoff, der durch Säuren hochroth, durch Alkalien violett, durch Alaun roth, durch Zinnchlorür violett gefärbt wird. *Wp.*

Kermes minerale s. Antimonkermes.

Kermes, oxydfreier, s. Antimonsulfür. Bd. I. S. 438.

Kerolith s. Cerolith. Bd. II. S. 116.

Kesselstein s. Pfannenstein.

Kette, elektrische, s. Elektricität. Bd. II. S. 842.

Ketyl syn. mit Cetyl.

Keuper. Locale Benennung eines in Franken vorkommenden feinkörnigen grauen Sandsteins, welche Benennung später auf die ganze Formation, zu welcher dieser Sandstein gehört, ausgedehnt worden ist. In neuerer Zeit hat man, nach dem Vorschlage von Alberti, die drei Formationen des Keupers, Muschelkalks und bunten Sandsteins unter dem gemeinschaftlichen Namen Triasformation zusammengefasst. *Th. S.*

Kienöl s. Holztheer.

Kienrufs s. Rufs und Kohle.

Kichererbsensäure. In *Cicer arietinum* glaubte man früher eine eigenthümliche Säure enthalten. Vauquelin gab später an, dass darin ein Gemisch von Kleesäure, Aepfel- und Essigsäure enthalten sey. Dulong fand darin nur Aepfel- und Essigsäure. *V.*

Kies. Von zweierlei Bedeutung. 1) Aeltere bergmännische Benennung für Schwefelkies, Magnetkies, Arsenikkies und zum Theil auch Kupferkies, welche man mehr oder weniger mit einander verwechselte. Später fasste man in der Mineralogie unter den Namen „Kiese" eine noch zahlreichere Gruppe von Schwefel- und Schwefelarsenik-Metallen zusammen, welche Gruppe sich jedoch von der der Glanze (s. d.) nicht scharf und ungezwungen trennen lässt. Wie für die Glanze der Bleiglanz und für die Blenden die Zinkblende, so ist für die Kiese der Schwefelkies das Prototyp. — 2) Anhäufungen von kleineren (besonders Quarz-) Geschieben werden ebenfalls »Kies« genannt. *Th. S.*

Kiesel. Ein aus Quarz, Jaspis, Chalcedon oder einer anderen quarzigen Masse bestehendes Geschiebe. Ferner synonym mit Silicium. *Th. S.*

Kiesel, Silicium, einfacher, nicht metallischer Körper, dem Bor und etwa der Kohle in chemischer Beziehung am nächsten stehend. Zeichen: Si. Aequivalentgewicht = 266,8, Pelouze (277,31, Berz.).

Der Kiesel findet sich in der Natur niemals im freien Zustande, im oxydirten Zustande aber, als Kieselsäure, macht er den Hauptbestandtheil der festen Erdrinde aus. Auch in der organischen Natur ist er als Kieselsäure sehr verbreitet, obschon immer nur in geringer Menge vorhanden.

Berzelius wies zuerst nach, dass die Kieselerde ein reducirbares Radikal enthalte, welches bald nachher von Davy wirklich dargestellt wurde; Berzelius fand später noch andere Darstellungsmethoden auf. Man mengt am zweckmäfsigsten 10 Th. stark getrocknetes, aber nicht

geglühtes Kieselfluorkalium mit etwas mehr als 7 Th. Kalium in einer gläsernen oder eisernen Röhre und erwärmt über der Spirituslampe. Ehe die Hitze bis zum Glühen gesteigert ist, erglüht die Masse plötzlich, das Kalium reducirt den Kiesel und es entsteht eine leberbraune Masse, die Fluorkalium, Kieselkalium und noch unzersetztes Salz enthält. Man wirft sie in kaltes Wasser, worauf sich unter Wasserstoffgasentwickelung Kalihydrat bildet, während Kiesel, wenn nicht zu viel Kalium angewandt und kaltes Wasser zur Zersetzung benutzt ist, als braunes Pulver zu Boden fällt. Durch Abgiefsen der alkalischen Flüssigkeit und sorgfältiges Auswaschen des Rückstandes zuerst mit kaltem Wasser, bis alles freie Alkali entfernt ist, zuletzt mit heifsem, um die unzersetzte schwerlösliche Fluorsiliciumverbindung zu entfernen, erhält man ein braunes Pulver, welches reines Silicium ist. Die ersten Waschwasser sind alkalisch und müssen kalt angewandt werden, weil unter Beihülfe der Wärme das Alkali die Oxydation des Kiesels bewirkt. Sobald die Waschwasser sauer zu reagiren beginnen, was von dem schwerlöslichen Kieselfluorkalium herrührt, kann man zur leichteren Entfernung dieses letzteren, welches in um so gröfserer Menge vorhanden ist, je weniger gut man die Substanzen in der Röhre gemischt und je weniger Kalium man angewandt hat, mit kochendem Wasser, ohne Verlust an Kiesel, auswaschen.

Vielleicht ist zur Darstellung von reinem Kiesel, wegen der Schwerlöslichkeit jenes Salzes, die Zerlegung von Chlorkiesel durch Kalium noch mehr zu empfehlen. Man legt in eine an beiden Seiten etwas ausgezogene Röhre von schwer schmelzbarem Glase Kalium, tropft etwas Kieselchlorid darauf, verbindet das eine Ende der Röhre mit einer kleinen, Kieselchlorid enthaltenden Retorte, und erwärmt das Kalium, welches sich, sobald das darauf gegossene Kieselchlorid abgedampft ist, in dem Dampfe entzündet. Man erhitzt es in dem Dampfe bis zum Glühen, lässt dann darin erkalten und treibt darauf durch einen Strom trockener Luft das condensirte Kieselchlorid unter gelindem Erwärmen aus; das gebildete Chlorkalium lässt sich daraus leicht mit kaltem Wasser auswaschen.

Wird Kieselerde mit Kalium erhitzt, so reducirt sie sich nur theilweise und der gröfste Theil des reducirten Kiesels löst sich nebst dem Kali im Wasser auf, so dass man auf diese Weise nur wenig und mit Kieselerde verunreinigten Kiesel gewinnt.

Der Kiesel bildet nach dem Trocknen ein braunes, stark abfärbendes und anhaftendes feines Pulver, etwas dunkler, als Bor, dem er übrigens sehr gleicht. Es leitet die Elektricität nicht. An der Luft erhitzt, ist er in diesem Zustande ziemlich leicht, jedoch nur theilweise verbrennlich, weil die entstehende Kieselsäure den übrigen Kiesel einhüllt und vor der Einwirkung schützt. Etwas vollständiger und mit stärkerer Lichterscheinung verbrennt er im Sauerstoffgas. Dabei kann man zeigen, dass der auf die angegebenen Weisen bereitete Kiesel stets etwas Wasserstoff chemisch gebunden enthält. Denn wenn er im luftleeren Raume nahe bis zum Glühen erhitzt und dann in Sauerstoff verbrannt wird, so nimmt man stets eine kleine, blassblaue Flamme und Wasserbildung im geringen Maafse wahr. — Er wird weder in der Kälte, noch in der Wärme von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Königswasser oxydirt, flüssige Fluorwasserstoffsäure löst ihn unter Wasserstoffentwickelung schon in der Kälte, Kalilauge ebenfalls beim Erhitzen. Behandelt man aber mit diesen Agentien solchen Kiesel, welcher gebrannt hat oder der in einem

bedeckten Tiegel vorher längere Zeit stark geglüht war, so löst sich darin nur die gebildete Kieselsäure auf, und der dunkel chokoladebraun gefärbte Kiesel bleibt nun ungelöst zurück. Derselbe brennt weder mehr an der Luft, noch oxydirt er sich, selbst nicht beim Erhitzen in der Löthrohrflamme; auch beim Schmelzen mit chlorsaurem Kali bleibt er unverändert. Nur in einem Gemenge von Flusssäure und Salpetersäure löst er sich unter Entwickelung von Stickoxydgas mit Leichtigkeit auf. — Erhitzt man Kiesel mit trockenem kohlensauren Natron oder Kali, so verbrennt er noch vor dem Glühen mit Lebhaftigkeit unter Abscheidung von Kohle und Entwickelung von Kohlenoxyd. In schmelzenden kaustischen Alkalien oxydirt er sich auf Kosten des Wassers. Durch schmelzenden Salpeter wird er erst dann oxydirt, nachdem ein Theil der Säure desselben durch die Einwirkung der Hitze zerstört worden ist. Nach Zusatz von etwas kohlensaurem Alkali zum Salpeter tritt diese Wirkung schon bei gelindem Glühen ein, weil dann eine Basis vorhanden ist, welche sich mit der entstehenden Kieselsäure zu verbinden strebt, ohne dass eine stärkere Säure entgegenwirkt, da die Kohlensäure so leicht entweicht. — Der Kiesel verbindet sich, wie mit Sauerstoff, so auch mit Schwefel und Chlor direct unter Entzündung, mit letzterem schon bei gelindem Glühen in einem Strome von Chlorgas zu Kieselchlorid. Zur Verbrennung im Schwefelgas bedarf es dagegen einer Weifsglühhitze.

V.

Kiesel, Bestimmung und Trennung von anderen Elementen. Der Kiesel wird nur in Form von Kieselsäure bestimmt. Die Auffindung derselben bietet im Allgemeinen wenig Schwierigkeit, da sie im geglühten Zustande eine in allen Säuren, die Flusssäure ausgenommen, vollständig unlösliche Substanz ist, und da ihr Verhalten gegen Phosphorsalz und Soda (s. Kieselsaure Salze) so charakteristisch ist, dass sie nicht wohl mit irgend einem anderen Körper verwechselt werden kann. Ihre quantitative Bestimmung dagegen ist in vielen Fällen mit Schwierigkeiten verbunden. Aus denjenigen Verbindungen, welche im gepulverten Zustande durch Einwirkung von Säuren vollständig zerlegt werden, scheidet sich bei dieser Zersetzung fast der ganze Gehalt an Kieselsäure, bei Anwendung concentrirter Säuren in Flocken aus. Doch bleibt dabei stets eine nicht unbedeutende Menge derselben in der Säure gelöst. Um auch diesen Antheil abzuscheiden, muss die saure Flüssigkeit zur Trockne verdampft, und der Rückstand gelinde erhitzt werden. Die lösliche Kieselerde geht dadurch in den unlöslichen Zustand über und bleibt nach dem Uebergiefsen der rückständigen Masse zuerst mit ein wenig Salzsäure, darauf mit Wasser, pulverförmig zurück, worauf man abfiltrirt, trocknet, glüht und wiegt. Zu den auf diese Weise zerlegbaren Verbindungen gehört die ganze Classe der »Zeolithe« genannten Mineralien, mehrere Schlacken etc. Diejenigen Mineralien, welche durch Säuren nicht angegriffen oder wenigstens nicht mit Sicherheit vollständig zerlegt werden, müssen erst durch andere Behandlungsweisen für die Säuren angreifbar gemacht werden, falls man die Kieselsäure nicht aus dem Verlust berechnen will, indem man sie durch Behandlung der Verbindung mit Flussspath und Schwefelsäure, oder Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure als Kieselfluorid verflüchtigt (s. unten). Die Zerlegbarkeit der Säuren erreicht man in den meisten Fällen dadurch, dass man die möglichst feingeriebenen Kiesel-

säureverbindungen mit ihrem 3—4fachen Gewicht von trockenem kohlensauren Kali oder Natron mischt und einige Zeit lang bis zum vollständigen Schmelzen im Platintiegel erhitzt. Man nennt diese Operation das »Aufschliefsen«. Gewöhnlich verfährt man dabei auf folgende Weise: das möglichst feingeriebene getrocknete, in einem kleinen Tiegel genau gewogene Pulver der aufzuschliefsenden Substanz wird vorsichtig in einen gröfseren Platintiegel geschüttet, der bereits $^4/_5$ des scharf getrockneten und feingepulverten kohlensauren Alkalis enthält. Man mischt beide durch fleifsiges Umrühren mit einem unten zum Oehr umgebogenen starken Platindraht möglichst genau und reinigt den Platindraht von etwa daran hängendem Pulver durch Reiben auf dem letzten Fünftel des kohlensauren Alkalis, welches auf einer Karte zu diesem Zweck zurückbehalten ist und dann dem Gemisch zugefügt wird. Man erhitzt alsdann die Mischung anfangs gelinde, allmälig zum Glühen, zuletzt bis zum Schmelzen. In den meisten Fällen kann man die Erhitzung auf einer gewöhnlichen Lampe mit doppeltem Luftzuge vornehmen, und das Schmelzen dadurch erreichen, dass man den Tiegel direct in die Flamme einer Glasbläserlampe bringt. Findet man dies zu kostspielig oder bedarf die Substanz, um vollständig zersetzt zu werden, einer lang anhaltenden Schmelzung, so wendet man Kohlenfeuer an. Man muss dann aber den Platintiegel in einen hessischen Tiegel stellen, auf dessen Boden etwas Magnesia geschüttet und festgedrückt ist. Man verhindert durch letztere das Anschmelzen des Platins an die Masse des hessischen Tiegels und dieser schützt ersteren vor der nachtheiligen Einwirkung der schmelzenden Asche. Dabei ist nicht zu vergessen, dass man die Temperatur sehr allmälig vom Glühen bis zum Schmelzen steigern muss, weil, wenn die Masse schmilzt, ehe der gröfste Theil der Kieselsäure bereits an Alkali gebunden ist, eine so starke Kohlensäureentwickelung in der zähflüssigen Masse entsteht, dass selbst die Anwendung eines verhältnissmäfsig sehr grofsen Platintiegels das Ueberfliefsen nicht verhindert. Man hebt, wenn die Masse ruhig wie Wasser fliefst, den Platintiegel heraus und stellt ihn, mit dem Deckel gut verschlossen, sogleich auf eine kalte Eisenplatte. Diese rasche Abkühlung bewirkt, dass die ganze geschmolzene Masse nach dem Erkalten durch gelinden Druck gegen die Wände sich in einem Stück von den Wänden des Tiegels ablöst und nur wenig davon an dessen Wänden hängen bleibt, was man gröfstentheils durch Wasser, zuletzt vollständig durch verdünnte Salzsäure auflösen kann. Diese Flüssigkeiten giefst man auf die aus dem Tiegel in ein hohes Becherglas geworfene, geschmolzene Masse, setzt nach und nach Salzsäure zu, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, wobei man sich vor dem Umherspritzen durch Auflegen eines grofsen Uhrglases schützt, und digerirt so lange, bis nur noch ein weiches flockiges Skelett von Kieselsäure vorhanden ist, in dem sich keine harte, durch den Glasstab nicht leicht zerdrückbare Knötchen mehr finden. War die Substanz nicht völlig zersetzt, ist also noch Steinpulver vorhanden, so hört man beim Umrühren mit dem Glasstab ein Gekreisch, man thut dann am besten, die Operation mit einer neuen Menge zu wiederholen. Darauf verdampft man die Flüssigkeit mit der darin schwimmenden Kieselerde im Wasserbade zur Trockne, erhitzt etwas stärker auf dem Sandbad, bis kein Wasser und keine Salzsäure mehr entweichen, befeuchtet von Neuem mit Salzsäure, lässt einige Sunden stehen, damit Magnesia, Thonerde und basisches Eisenchlorid, die sich

in der Hitze gebildet haben (dadurch, dass ihr Chlor an Wasserstoff gebunden theilweise entwichen ist), wieder gelöst werden, und wäscht nun die Kieselerde vollkommen aus. Sie muss vor dem Glühen sehr gut getrocknet werden, weil sie sonst so stark stäubt, dass man leicht grofsen Verlust erleidet, selbst wenn der Deckel des Tiegels beim Glühen gut verschlossen gehalten wird.

Um den Alkaligehalt kieselsaurer, von Säuren unangreifbarer Verbindungen zu bestimmen, hat man mehre Methoden vorgeschlagen. Will man dabei auf die directe Bestimmung der Kieselsäure Verzicht leisten, so mengt man die Substanz in einer geräumigen Platinschale mit ihrem fünffachen Gewicht Flussspath und setzt soviel Schwefelsäure zu, dass ein dicker Brei entsteht, den man allmälig erwärmt, zuletzt bis zum Glühen des Bodens der Schale, wobei Kieselfluorid und überschüssige Schwefelsäure entweichen. Der Rückstand bedarf, nachdem er mit Salzsäure befeuchtet worden, wegen der grofsen Menge vorhandenen Gypses sehr viel Wasser zur Auflösung, was unbequem ist. Man bedient sich daher zum Aufschliefsen besser der concentrirten Flusssäure, womit man die sehr feingepulverte und geschlämmte Substanz übergiefst. Wenn die Säure hinreichend concentrirt ist, so findet häufig eine so kräftige Einwirkung auf die Substanz statt, dass sie sich erhitzt und ins Kochen geräth. Man setzt dann Schwefelsäure zu, verdampft zur Trockne, und löst den mit Salzsäure befeuchteten Rückstand in Wasser. Bleibt hierbei unzersetztes Steinpulver zurück, so lässt man es absetzen, behandelt es von Neuem mit etwas möglichst concentrirter Flusssäure und verfährt wie vorher. Nach Ausfällung des Eisens und der Thonerde durch Ammoniak und des Kalkes durch oxalsaures Ammoniak, lassen sich die etwa vorhandene Talkerde, Kali und Natron auf bekannte Weise leicht von einander trennen und quantitativ bestimmen.

Da die Darstellung reiner concentrirter Flusssäure meist unbequem ist und oft an dem Mangel zweckmäfsiger Apparate scheitert, so verfährt man am einfachsten auf die Weise, dass man auf dem Boden einer mit Blei ohne Löthung gefertigten, etwa 8 Zoll hohen Büchse, Flussspathpulver mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei anrührt, darauf die feingepulverte, mit Schwefelsäure angefeuchtete, gewogene Substanz in einem offenen Platintiegel etwa 5 Zoll hoch über der Oberfläche der Mischung in die Bleibüchse einsetzt, sie mit einem Deckel verschliefst, und mehrere Stunden lang auf einem Sandbade gelinde erwärmt. Zur Aufnahme des Platintiegels liegt in der Büchse bei $^3/_4$ ihrer Höhe auf einem Absatz, der dadurch entsteht, dass der obere Theil etwas weiter ist, eine Bleiplatte, welche in der Mitte ein grofses Loch hat, um einen grofsen Platintiegel einzusetzen, und zugleich mehrfach durchbohrt ist, um das sich entwickelnde flusssaure Gas hindurch zu lassen. Die allmälig sich entwickelnden Flusssäuredämpfe werden von der im Platintiegel befindlichen, schwefelsäurehaltigen Mischung reichlich absorbirt, und wenn die Substanz keinen Kalk oder andere Körper enthält, welche mit Schwefelsäure unlösliche Verbindungen geben, so findet man nach hinreichend langer Einwirkung beim Oeffnen der Büchse den Inhalt des Tiegels in der Regel in eine völlig klare Masse verwandelt. Letztere wird dann, wie oben angeführt, weiter behandelt.

Will man in einem Silicate die Kieselerde zugleich neben den übrigen Bestandtheilen bestimmen, so kann man sich zum Aufschliefsen des salpetersauren Baryts bedienen, welcher vorher so stark erhitzt wor-

den ist, dass er nicht mehr decrepitirt. Die feingepulverte Substanz wird damit in einem Silbertiegel innig gemengt und langsam, zuletzt bis zum Glühen erhitzt. Die dabei stattfindende reichliche Sauerstoffentwickelung veranlasst indess ein so starkes Aufschäumen, dass die Masse leicht aus dem Tiegel steigt. Man wendet daher gewöhnlich kohlensauren Baryt an, und glüht die damit in einem Platintiegel aufs Innigste gemischte Substanz möglichst stark, am besten in einem Sefström'schen Ofen. Da der kohlensaure Baryt nicht, wie das salpetersaure Salz, schmilzt, so ist eine innige Mischung Haupterforderniss zum Gelingen der Operation. Beim nachherigen Uebergiefsen der geglühten Masse mit Salzsäure, Abdampfen zur Trockne und Wiederauflösen in Wasser bleibt die Kieselerde, wenn die Substanz völlig aufgeschlossen war, rein zurück. Der weiteren quantitativen Bestimmung der übrigen in der salzsauren Flüssigkeit enthaltenen Verbindungen pflegt meist die Abscheidung des Baryts durch Schwefelsäure voraufzugehen.

Manche Silicate, wie Zirkon, Cyanit, Cymophan u. a., welche sich nach den angegebenen Methoden nicht oder nur schwierig aufschliefsen lassen — die genannten Mineralien werden durch kohlensauren Baryt im Sefström'schen Ofen erst dann vollständig zerlegt, wenn man die Hitze bis zum Schmelzen des Baryts steigert — können bei viel niederer Temperatur durch Schmelzen mit einem Ueberschuss von Kali- oder Natronhydrat in einem Silbertiegel leicht zerlegt werden. Die geflossene erkaltete Masse wird nachher mit Wasser übergossen, der Tiegel mit Salzsäure ausgewaschen, und die alkalische Flüssigkeit mit derselben Säure im Uebermaafs versetzt. Die nach dem Verdampfen zur Trockne — was wegen des Decrepitirens des Chlorkaliums oder Chlornatriums mit Schwierigkeiten verbunden ist — unlöslich zurückbleibende Kieselerde ist gewöhnlich mit etwas Chlorsilber verunreinigt, welches vor dem Glühen und Wiegen des Niederschlags leicht durch etwas Ammoniak ausgezogen werden kann. Statt des Silbertiegels kann man sich auch eines Platintiegels bedienen, ohne befürchten zu müssen, dass er zu sehr angegriffen werde, wenn man die Mischung des aufzuschliefsenden Pulvers mit trockenem kohlensauren Kali fest in den Tiegel eindrückt, dann erhitzt, und auf die etwas vertiefte Mitte der Mischung nach und nach Stückchen kaustichen Kalis wirft, so lange dieses von der Masse vollständig aufgesogen wird, und dann die gesteigerte Hitze noch ziemlich lange andauern lässt.

Wie aus dem Obigen hervorgeht, ist die Kieselerde von den meisten Metalloxyden leicht zu trennen. Um dieselbe von der Titansäure zu scheiden, verfährt man am besten auf die Weise, dass man die Verbindung in einem geräumigen Platintiegel mit saurem schwefelsauren Kali so lange schmilzt, bis die Masse ruhig fliefst. Wenn man sie dann nach dem Erkalten mit Wasser übergiefst, so bleibt die Titansäure gelöst, die Kieselerde aber unlöslich zurück. Doch muss man durch anhaltendes Glühen einer Probe derselben mit phosphorsaurem Natron in der inneren Löthrohrflamme prüfen, ob sie frei von Titan ist. Der geringste Gehalt an Titan würde die Probe bläulich oder violett färben.

Manche Gesteine, wie der Klingstein, der Thonschiefer u. s. w. bestehen aus Gemengen zweier Kieselsäureverbindungen, von denen die eine durch Säuren zersetzbar, die andere unaufschliefsbar ist. Man pulvert diese Gemische aufs Feinste und lässt concentrirte Salzsäure bei gelinder Wärme darauf einwirken, verdünnt nach einigen Stunden mit

Wasser und filtrirt. Die Lösung enthält alle Basen des durch Säuren zersetzbaren Antheiles, der Rückstand auf dem Filtrum besteht aus der Kieselerde desselben und aus dem durch Säuren unveränderlichen Theile des Gesteins. Diesen Rückstand trägt man in eine kochende Lösung von kohlensaurem Kali in kleinen Portionen ein und filtrirt jedesmal, nachdem man einige Zeit gekocht hat, so heifs als möglich. Zuletzt wirft man das Filtrum selbst in die alkalische Lauge. Dadurch wird alle freie Kieselerde gelöst. Man darf jedoch die ganze Menge des Rückstandes nicht auf einmal kochen und filtriren, weil sich sonst leicht gallertartige Kieselsäure beim Erkalten auf dem Filtrum abscheidet. Die alkalische Lösung, mit Salzsäure übersättigt, und zur Trockne verdampft, lässt beim nachherigen Uebergiefsen mit Wasser die Kieselerde rein zurück. Der in Säuren und der alkalischen Flüssigkeit unlösliche Antheil wird getrocknet, geglüht, um die Menge der häufig darin enthaltenen Kohle zu erfahren, und dann durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen. *V.*

Kieselbromid s. Bromkiesel. Bd. I. S. 968.

Kieselchlorid, Chlorkiesel, Chlorsilicium, Siliciumchlorür, -superchlorid, -chlorid. — Formel: $SiGl_3$. Diese Verbindung bildet sich, wenn Kiesel in trockenem Chlorgas bis zum Entzünden erhitzt wird. Er brennt dann fort und die entstandene Verbindung entweicht in weifsen condensirbaren Dämpfen. Enthält das Chlor Luft oder der Kiesel Kieselsäure, so bleibt diese zurück.

Die beste Darstellungsweise ist, künstlich bereitete Kieselsäure mit dem gleichen Gewichte Kienrufs und soviel Oel zu mengen, dass daraus eine feste Masse entsteht, die man zu kleinen Kugeln von etwa $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser formt und in einem hessischen Tiegel, zwischen Kohlenpulver geschichtet, so lange glüht, bis keine Flamme mehr um den Tiegeldeckel spült; man lässt den Tiegel, vor der Feuchtigkeit der Luft geschützt, erkalten, bringt die zerbröckelte Masse in eine getrocknete, innen glasirte Porcellanröhre, leitet sogleich gut getrocknetes Chlorgas darüber und erhitzt die Röhre zum Rothglühen. Der vordere Theil derselben ist mit einem Condensationsapparat verbunden, der aus einer oder zwei Uförmigen, in einer Kältemischung stehenden, unten in der Biegung erweiterten Röhren besteht. Das sich darin condensirende Kieselchlorid ist anfangs farblos, gegen Ende der Operation wird es durch überschüssiges Chlor gelb gefärbt. Man giefst es in eine völlig trockene Flasche auf etwas Quecksilber, in welchem man ein wenig Kalium auflösen kann, schüttelt es damit fleifsig um und rectificirt es.

Es bildet, so gereinigt, eine wasserhelle, im Ansehen dem Aether ähnliche Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser, leichter als Schwefelsäurehydrat ist. Es siedet bei 59° C., wird bei — 20° noch nicht fest. Es riecht erstickend und reizend, an Cyan erinnerend, röthet Lackmus, bildet an der Luft weifse Nebel und verdampft rasch mit Hinterlassung von Kieselsäure, indem es der Wassergehalt der Luft unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure zersetzt. Auf Wasser geschüttet, schwimmt es anfangs, löst sich aber dann bald auf, indem es sich in Salzsäure und Kieselsäure zerlegt, die bei hinreichender Wassermenge gelöst bleibt. Giefst man aber nur eine gleiche Menge Wasser auf das Kieselchlorid, so bildet sich, indem die Masse gesteht, Kieselgallerte, und Salzsäure ent-

weicht. Auch auf Schwefelsäure gegossen, zerfällt es in Kieselsäure und Salzsäure. Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf ein, man kann das Kieselchlorid sogar davon abdestilliren, ohne dass es zersetzt wird, leitet man aber seinen Dampf über geschmolzenes Kalium, so verbrennt es darin, und lässt man geschmolzenes Kalium in flüssiges Kieselchlorid fallen, so entsteht eine Verpuffung. Dabei bildet sich Chlorkalium und Kieselkalium. Bringt man dieses Gemenge in kaltes Wasser, so entwickelt sich Wasserstoff, indem sich das Kalium oxydirt, und der gröfste Theil des Kiesels wird als braunes, wenig Wasserstoff enthaltendes Pulver abgeschieden; das Chlorkalium bleibt gelöst. Dumas hat das specif. Gew. des Dampfes = 5,94 gefunden. Nimmt man an, dass 1 Vol. Kieseldampf und 6 Vol. Chlorgas sich zu 3 Vol. condensiren, so giebt die Rechnung ein specif. Gew. = 5,92. Dabei ist aber nicht zu übersehen, dass dieses Condensationsverhältniss nicht mit dem der entsprechenden Borverbindung, welches = 7:4 ist, übereinstimmt.

Leitet man über Chlorsilicium trockenes Ammoniakgas, so entsteht eine weifse feste Masse, welche erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen, aber die Vermischung mit Wasser nicht verträgt, ohne Kieselerde, Ammoniak und Salmiak zu liefern. Ihre Zusammensetzung ist vielleicht durch die Formel $4NH_3 + SiCl_3$ ausdrückbar.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kieselchlorid entsteht eine schwefelhaltige Verbindung, das

Kieselbichlorosulfid, Chlorschwefelsilicium: $SiCl_2S$, welche als Kieselchlorid betrachtet werden kann, worin 1 Aeq. Chlor durch Schwefel vertreten ist. Chlorkiesel und Schwefelwasserstoff zerlegen einander bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wird ihr Gas aber gemeinschaftlich durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, so entsteht viel Salzsäure, die mit überschüssigem Chlorsilicium und wenig unzersetztem Schwefelwasserstoff entweicht. Am zweckmäfsigsten verbindet man den Hals einer das Kieselchlorid enthaltenden tubulirten Retorte, durch deren Tubulus eine trockenes Schwefelwasserstoffgas zuleitende Röhre bis dicht über der Oberfläche der Flüssigkeit geht, mit einer zum Glühen erhitzten Porcellanröhre, welche andererseits in einen Vorstofs mündet. In diesem und einer damit verbundenen, durch eine Kältemischung gut abgekühlten Uförmigen Röhre, sammelt sich im Verlaufe der Destillation das Kieselbichlorosulfid als rauchende Flüssigkeit von stechend stinkendem Geruche an. Sie ist gewöhnlich durch suspendirten Schwefel getrübt. Ueberlässt man sie einige Tage der Ruhe, so setzt sich dieser ab, ein anderer Theil Schwefel scheidet sich krystallinisch aus. In der Porcellanröhre pflegt man gewöhnlich etwas Kieselerde und an den kälteren Stellen etwas Schwefel zu finden. Die Bildung der ersteren ist wohl der Feuchtigkeit der Körke, die des letzteren der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch die Hitze zuzuschreiben. Bei der Rectification des erhaltenen Products geht zuerst zwischen 90° und 100° eine Gemenge von Chlorschwefelsilicium mit etwas Chlorkiesel über, dann folgt die bei 100° siedende Flüssigkeit. Man unterbricht die Destillation, wenn der Rückstand in der Retorte teigartig geworden ist und dicke weifse Nebel zu entwickeln beginnt.

Das erhaltene Product ist flüssig, farblos, durchsichtig wie Wasser, hat beinahe denselben Siedepunkt, destillirt ohne Rückstand; sein specif. Gew. ist etwa 1,45. Wasser zerlegt diesen Körper in Schwefelwasser-

stoff, Salzsäure und Kieselerde, wobei sich meist eine Spur Schwefel absetzt. Salpetersäure zerlegt ihn in Salzsäure und Kieselerde, ohne dass Schwefelwasserstoff entweicht, dagegen scheidet sich viel Schwefel aus, wenn man die Substanzen in einer verschlossenen Flasche zusammen schüttelt.

Eine Verbindung von 2 Aeq. Schwefel und 1 Aeq. Chlor mit Kiesel konnte auf diese Weise, auch wenn ein grofser Ueberschuss von Schwefelwasserstoff angewandt wurde, nicht, wenigstens nicht im reinen Zustande, erhalten werden.

Der in der Retorte bleibende graulichweifse Rückstand scheint bei dem Siedepunkt des Schwefels nicht merklich flüchtig zu seyn. Wird er einige Zeit bis zu 280° oder 300° erhitzt, so enthält er kein Chlor mehr und könnte dem Ansehen nach für ein Gemenge von Kieselerde und Schwefel gehalten werden. Bringt man aber Wasser darauf, so erwärmt er sich sehr stark, Schwefelwasserstoff entweicht im Menge, und Kieselerde, gemengt mit etwas unverbundenem Schwefel, bleibt zurück. Erhitzt man ihn vorher in einem Strome von Stickgas, so kann man allen beigemengten Schwefel abdestilliren und es bleibt dann der Schwefelkiesel, $Si S_3$, rein zurück. Diese neue Darstellungsmethode des Kieselsulfids ist von Pierre[1]) angegeben. *V.*

Kieselerde s. **Kieselsäure**.

Kieselfeuchtigkeit, i. e. **basisch kieselsaures Kali** (s. d.).

Kieselfluorid, **Kieselsuperfluorid**, **Fluorsiliciumgas**, **kieselflusssaures Gas**. — Formel: $Si F_3$. Schon Scheele beobachtete dies Gas. Pristley zeigte, dass es eine eigenthümliche Verbindung sey; aber erst Gay-Lussac und Thénard lehrten seine Zusammensetzung und Natur richtig kennen (s. Art. Fluor).

Das Kieselfluorid besteht aus 1 Vol. Kieselgas und 6 Vol. Fluorgas von 7 zu 3 Vol. condensirt, wonach das berechnete specif. Gewicht = 3,607 seyn würde. Dumas fand es zu 3,600, J. Davy zu 3,574. Dieses Condensationsverhältniss des Gases stimmt ganz mit dem des Kieselchlorids überein.

Man erhält das Kieselfluorid, wenn gleiche Theile feingeriebener Flussspath und gröbliches Pulver von Glas oder Quarz mit 6 Th. Schwefelsäurehydrat übergossen und zusammen gelinde erwärmt werden. Das Gas beginnt sogleich sich rasch zu entwickeln; man muss daher ein geräumiges Entwickelungsgefäfs und nicht zu fein gepulverten Quarz anwenden, weil sonst ein Uebersteigen der Masse zu befürchten ist. Es kann über Quecksilber in Glasgefäfsen aufgefangen werden, doch müssen beide, das Quecksilber und die Glasgefäfse, vollkommen trocken seyn, weil es durch die geringste Menge Feuchtigkeit zersetzt wird und augenblicklich Kieselsäure absetzt.

Es ist ein farbloses, an feuchter Luft stark rauchendes Gas von saurem, der Salzsäure ähnlichen, stechendem Geschmack, röthet selbst stark getrocknetes Lackmuspapier und verträgt starkes Erhitzen ohne

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 69. S. 73.

Zersetzung zu erleiden. Nach Faraday wird es bei — 107° C. zu einer Flüssigkeit verdichtet. Auch von Natterer wurde es durch die Abkühlung, welche verdampfendes Stickoxydul hervorbringt, condensirt erhalten.

Von Wasser wird es leicht gelöst und momentan zersetzt (s. Kieselfluorwasserstoffsäure). Alkohol nimmt mehr als die Hälfte seines Gewichtes davon auf, und absorbirt eine sehr grofse Menge, ehe eine Abscheidung von Kieselsäure eintritt; wenn aber die Lösung anfängt, gesättigt zu werden, so erstarrt sie gallertartig und riecht wie Aether.

Auch Steinöl nimmt das Gas in geringer Menge auf und zwar ohne Zersetzung. Mit dem doppelten Volumen trockenen Ammoniakgases gemischt, condensirt es sich zu einer weifsen, festen Verbindung (s. Kieselfluorid-Ammoniak). In Wasser gelöste salzfähige Basen zerlegen es ebenfalls. Das Kali schlägt $1/3$ der Kieselerde nieder und bildet Kieselfluorkalium, das Natron fällt allen Kiesel als Kieselerde und bildet Fluornatrium.

Bei der gewöhnlichen Temperatur treibt das Kieselfluorid die Kohlensäure aus den trockenen kohlensauren Alkalien nicht aus, und wird weder von diesen noch den trockenen borsauren Salzen absorbirt, wohl aber geschieht dies durch die Hydrate der Alkalien, mehrerer Erden und schwererer Metalloxyde, häufig unter Wärmeentwickelung, die sich bisweilen bis zur Feuererscheinung steigert, wobei sich, wie es scheint, ein Gemisch von Kieselerde und Fluormetall bildet. Gebrannter Kalk erglüht von selbst in dem Gase. Dabei entsteht eine in Wasser unlösliche Masse, woraus Salzsäure das Fluorkalium auflöst und gallertartig sich abscheidende Kieselerde zurücklässt. Schwefelsäure entbindet daraus Kieselfluorid und bildet Gyps, welcher niederfällt. Auch Baryt und Thonerde absorbiren das Kieselfluorid; ist der Baryt erhitzt, so wird das Gas unter Feuererscheinung aufgenommen.

Krystallisirte Borsäure, nicht geschmolzen, verbindet sich mit dem Gase zu einem weifsen, an der Luft nicht rauchenden Pulver, aus gleichen Aequivalenten Borsäure und Kieselfluorid ($3\,HO\,.\,Bo\,O_3 + Si\,F_3$) bestehend. Mit Wasser befeuchtet zersetzt es sich allmälig, indem sich $3/4$ des Kiesels als Kieselerde gelatinös abscheidet und eine Verbindung bleibt, die man als aus 3 Aeq. Borfluorid und 1 Aeq. Kieselfluorid bestehend betrachten kann ($Si\,F_3 + 3\,Bo\,F_3$). Setzt man zu der Lösung eine Basis, so wird die Kieselerde ausgefällt und man erhält ein Borfluormetall.

Auf Kalium wirkt das Kieselfluorid bei gewöhnlicher Temperatur wenig ein; erhitzt man aber ersteres bis zum Schmelzen darin, so entzündet es sich und verbrennt mit rother Farbe. Die zurückbleibende Masse ist chocoladebraun und besteht, wenn Kalium im Ueberschuss vorhanden war, aus Fluorkalium und Kieselkalium. Glühendes Eisen zerlegt das Gas auf ähnliche Weise, aber die Oberfläche überzieht sich bald mit Fluoreisen und Kiesel, wodurch die Einwirkung gehindert wird. Das Fluorsilicium verbindet sich mit Stickoxyd, salpetriger Säure und Salpetersäure. Das einfache Hydrat der letzteren absorbirt, nach Kuhlmann[1]), viel Kieselfluorid und bildet damit eine rauchende Flüssigkeit, aus welcher Wasser keine Kieselsäure fällt.

[1]) Annal. der Chemie. Bd. 39. S. 319.

Leitet man Kieselfluorid in Anilin, so bildet sich flusssaures Anilin und Kieselfluoranilid (s. Fluorsilicanilid unter Anilide, Supplement S. 228). *V.*

Kieselfluorid-Ammoniak: $2SiF_3 + 3NH_3$, bildet sich bei dem Zusammentreffen beider Gase, indem 1 Volumen Fluorsilicium 2 Vol. Ammoniak zu einem weifsen sublimirbaren Pulver condensirt. Chlorwasserstoffgas und Wasser zerlegen diese Verbindung, letzteres scheidet Kieselerde ab und es bildet sich Kieselfluorammonium, welches durch Abdampfen der Flüssigkeit krystallisirt erhalten werden kann. *V.*

Kieselfluormetalle, Fluorsiliciummetalle, Kieselfluorüre, kieselflusssaure Salze. — Das Kieselfluorid bildet mit den Fluormetallen eigenthümliche Salze. Man erhält dieselben, wenn man die Metalloxyde, oder Oxydhydrate, oder die kohlensauren Salze, oder auch die Metalle, welche, wie Eisen und Zink, bei Gegenwart von Säure das Wasser zerlegen, in Kieselflusssäure auflöst, bis diese beinahe gesättigt ist, und diese Salzlösungen alsdann in Platingefäfsen abdampft. Findet hierbei durch einen vorhandenen Ueberschuss von Kieselerde Gelatiniren statt, so setzt man noch etwas Flusssäure zu und veranlasst dadurch beim weiteren Verdampfen die Verflüchtigung derselben als Kieselfluorid. Die Verbindungen mit Kali, Natron, Lithion, Kalk, Baryt und Yttererde, sind sehr schwer löslich in Wasser, die meisten anderen Kieselfluormetalle dagegen leicht löslich. Viele der letzteren krystallisiren und binden dabei Krystallwasser; einige verlieren dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und verwittern, alle geben es in der Wärme ab. Sie röthen Lackmus und schmecken meist säuerlich bitter. — Viele dieser Salze lassen sich auch auf die Weise darstellen, dass man die entsprechenden Fluormetalle in Kieselfluoridgas gelinde erwärmt.

Bei anhaltendem Glühen verlieren sie alles Fluorsilicium und Fluormetall bleibt rein zurück. Beim Glühen mit Kalium zersetzen sich viele von ihnen, wobei das Fluormetall entweder unzersetzt bleibt, oder seinen Fluorgehalt dem Kalium abgiebt und das Kieselfluorid die oben beschriebene Zerlegung erleidet, Fluorkalium gebildet und Kiesel abgeschieden wird.

Alkalien fällen aus den Lösungen der Kieselfluormetalle, wenn sie ein Alkalimetall enthalten, beim Kochen Kieselerde, wenn sie alkalische Erdmetalle enthalten, aufser der Kieselerde noch die Fluorverbindungen dieser Erdmetalle, und aus den Verbindungen der eigentlichen Metalle kieselsaures Metalloxyd, indem sie alles Fluor aufnehmen. Auch die kohlensauren Alkalien bringen eine ähnliche Zersetzung hervor, wobei Kohlensäure entweicht. Ammoniak fällt nur einen Theil des basischen Metalloxyds, wenn dieses in Ammoniaksalzen löslich ist, behält jedoch nie alles aufgelöst. Salz- und Salpetersäure zersetzen sie nicht vollständig, Schwefelsäure entwickelt zuerst unter Aufbrausen Kieselfluorid, bei gesteigerter Temperatur wasserfreie Flusssäure. Die Zusammensetzung der Kieselfluormetalle, deren Oxyde nach der Formel MO oder M_2O zusammengesetzt sind, entspricht der allgemeinen Formel: $3MF + 2SiF_3$. Der darin enthaltene Kiesel nimmt bei seiner Verwandlung in Kieselsäure zweimal so viel Sauerstoff auf, als das damit verbundene Metall, und der gesammte Gehalt der Verbindung an

Fluor ist dreimal so grofs, als der des Fluormetalls. Die genaue Kenntniss dieser Salze verdankt man fast ganz allein Berzelius [1]).

Aluminium-Kieselfluorid: $3Al_2F_3 . 2SiF_3$, ist in Wasser leicht löslich und gesteht beim Abdampfen zu einer klaren, farblosen Gallerte, welche beim Eintrocknen springt, gelblich wird, aber dabei durchscheinend bleibt. Sie löst sich langsam aber vollkommen in Wasser.

Ammonium-Kieselfluorid: $3NH_4F . 2SiF_3$, wird am leichtesten erhalten durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Salmiak und Kieselfluorkalium, wobei es als eine zusammenhängende, nicht krystallinische Masse sublimirt. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in grofsen, durchsichtigen, rhombischen oder sechsseitigen Prismen, welche beim Erhitzen zerspringen, worauf es ohne zu schmelzen sublimirt. Es schmeckt sehr salzig, röthet Lackmus, zerfliefst nicht an der Luft. Wenn man Kieselfluorwasserstoffsäure mit verdünntem Ammoniak zu neutralisiren versucht, so wird stets etwas Kieselsäure, jedoch nie der ganze Gehalt ausgeschieden, auch wenn man viel überschüssiges Ammoniak zusetzt; sie löst sich jedoch bei Concentrirung der Flüssigkeit zum Theil wieder auf. Glasgefäfse, worin man die Lösung des Salzes abdampft, werden davon angegriffen.

Antimon-Kieselfluorid. Bei überflüssig vorhandener Kieselflusssäure ist das Antimonoxyd in der Flüssigkeit leicht löslich und schiefst beim Abdampfen in prismatischen Krystallen an, die bei raschem Trocknen zu Pulver zerfallen.

Baryum-Kieselfluorid: $3BaF . 2SiF_3$. Wenn man eine Lösung von Chlorbaryum mit Kieselflusssäure vermischt, so entsteht zuerst keine Trübung, erst nach einiger Zeit setzt sich Kieselfluorbaryum als mikroskopisch krystallinisches Pulver ab. Werden die siedenden Lösungen gemengt und langsam abgekühlt, so wird der Niederschlag etwas körniger. Das Salz ist so schwer löslich, dass selbst freie Salzsäure nur eine geringe Menge Baryt aufnimmt. Kocht man es mit Wasser, so löst sich eine geringe Menge auf, die in Nadeln krystallisirt, wenn man die Flüssigkeit freiwillig verdunsten lässt. Beim Glühen zerfällt das Salz sehr leicht in Kieselfluorid und Fluorbaryum.

Beryllium-Kieselfluorid: $3Be_2F_3 . 2SiF_3$, ist in Wasser leicht löslich und bildet einen klaren farblosen Syrup, von herbem, nicht süfsem Geschmack, der beim Eintrocknen weifs und porcellanartig wird, sich in Wasser aber wieder völlig löst. War überschüssige Säure vorhanden, so trennt sich die Masse leicht von dem Gefäfs, die neutrale eingetrocknete Lösung dagegen haftet fest an der Abdampfschaale. Durch starkes Erhitzen bläht es sich wie Alaun auf.

Blei-Kieselfluorid: $3PbF . 2SiF_3$. Bleioxyd löst sich leicht in Kieselflusssäure auf, die Salzlösung trocknet zu einer anscheinend gummiartigen Masse ein, die in Wasser leicht wieder löslich ist und wie die meisten Bleisalze süfslich schmeckt.

Calcium-Kieselfluorid: $3CaF . 2SiF_3 + 6aq$. Man erhält es am besten durch Auflösung von kohlensaurem Kalk in überschüssiger Flusssäure und Verdampfen der Lösung bei gelinder Wärme, oder durch Digestion von geschlämmten Flussspath und Kieselerdepulver mit Flusssäure. Die Verbindung ist nur in Wasser, welches überschüssige

[1]) Annal. der Physik. Bd I.

Säure enthält, unzersetzt löslich, und krystallisirt in vierseitigen Säulen, in dem Maafse, als die Säure beim Verdampfen weggeht. Reines Wasser zerlegt das Salz in ein saures, welches gelöst wird, und einen unlöslichen an Fluorkalium reicheren Rückstand. Die Lösung liefert beim Verdampfen Krystalle des ursprünglichen Salzes. Es ist auch in Salzsäure unzersetzt löslich, nur bei starkem Abdampfen entsteht Chlorcalcium und Fluorkiesel, welches entweicht. Versetzt man die frisch bereitete Salzsäurelösung mit Ammoniak, so fallen Fluorcalcium und Kieselerde nieder und Chlorcalcium und Fluorammonium bleiben gelöst. Mit der sechsfachen Menge Bleioxyd geglüht, entweichen 16,2 Proc. oder 6 Aeq. Wasser.

Eisenkieselfluorid. — a) Eisenfluorür-Kieselfluorid: $3FeF.2SiF_3$, wird durch Behandlung von Eisenfeilspänen mit Kieselflusssäure erhalten. Man dampft es stark mit denselben ein, giefst es dann ab und concentrirt bis zur Krystallisation, worauf es in sehr blass grünlichen Krystallen anschiefst. Es ist in Wasser ganz aufserordentlich leicht löslich, weshalb man nur schwierig Krystalle erhält, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet. — b) Eisenfluorid-Kieselfluorid: $3FeF_3.2SiF_3$. Eisenoxydhydrat löst sich in Kieselflusssäure zu einer sehr blassen Flüssigkeit auf, welche beim Verdampfen zu einer gelblichen Gallerte gesteht. Nach dem Eintrocknen bleibt das Salz als eine fleischrothe, durchscheinende, gummiartige, in Wasser leicht wieder lösliche Masse zurück.

Kalium-Kieselfluorid: $3KF.2SiF_3$, entsteht, wenn die Lösung von Kali oder einem Kalisalze mit Kieselflusssäure versetzt wird. Anfangs, besonders wenn die Lösung verdünnt ist, bemerkt man die Ausscheidung nicht, sondern — namentlich im directen Sonnenlichte — nur ein Schillern der Lösung mit schönen Regenbogenfarben, später erst senkt sich die unlösliche Verbindung, eine halbdurchsichtige schillernde Lage bildend, zu Boden. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem etwas mehr löslich. Sie lässt sich auf dem Filtrum sammeln und auswaschen; beim Trocknen verliert sich die gallertartige Beschaffenheit vollständig, und die Verbindung stellt nachher ein sehr feines weifses Pulver dar. Eine gesättigte Lösung, langsam abgedampft, liefert kleine farblose, wasserfreie Krystalle. Sie schmilzt erst bei beginnendem Glühen und giebt unter Aufblähen Kieselfluorid ab, in offenen Gefäfsen entweicht dies Gas schon vor dem Schmelzen. Nach anhaltendem Glühen bleibt reines Fluorkalium zurück, aber der Rand des Gefäfses bedeckt sich mit sehr fest haftender Kieselsäure, herrührend von der Zersetzung des Kieselfluorids durch die feuchte Luft. — Das Fluorkalium vermag die Kieselerde beim Schmelzen zu lösen, und bildet damit eine klare, glasartige Masse, die ziemlich starkes Glühen verträgt, ohne Fluorkiesel zu entwickeln, und beim Erkalten zu einem weifsen Email gesteht. An feuchter Luft zerfliefst es und die Kieselsäure bleibt ungelöst zurück.

Kiesel, mit flusssaurem Fluorkalium gemengt und erhitzt, verpufft noch weit unter der Glühtemperatur. Kieselfluorkalium, mit Kalium erhitzt, zerfällt in Fluorkalium und Kiesel. Beim Weifsglühen mit Eisen findet die entsprechende Zersetzung statt, es bildet sich Fluorkalium, Fluoreisen und Kieseleisen. Eine wässerige Lösung der Borsäure scheidet auch bei lange anhaltender Digestion nur einen Theil der Kieselsäure ab. Weder kaustisches, noch kohlensaures Alkali zersetzt die Verbindung in der Kälte, beim Kochen dagegen findet leicht Auflö-

sung statt, es entwickelt sich Kohlensäure und beim Erkalten scheidet sich Kieselerde ab. Aus Kalkwasser nimmt es allen Kalk auf.

Kobalt-Kieselfluorid: $3CoF.2SiF_3 + 21$ aq., wird wie das Calciumsalz erhalten, die Lösung liefert beim Verdampfen Rhomboëder oder sechsseitige Säulen von hellrother Farbe.

Kupfer-Kieselfluorid. — a) Kupferfluorür-Kieselfluorid: $3Cu_2F.2SiF_3$. Diese unlösliche Verbindung von kupferrother Farbe bildet sich bei der Behandlung von Kupferoxydulhydrat mit Kieselflusssäure. Sie gleicht im Ansehen dem reinen Kupferfluorür und zerfällt im feuchten Zustande wie dieses in Kieselkupferfluorid und Kupferoxydhydrat. — b) Kupferfluorid-Kieselfluorid: $3CuF.2SiF_3 + 21$ aq., wird durch Lösung von Kupferoxydhydrat in Kieselflusssäure als blaue Flüssigkeit erhalten, die beim Abdampfen klare, blaue Rhomboëder oder sechsseitige Säulen liefert, welche leicht in Wasser löslich sind, und an der Luft verwittern. Das Pulver der verwitterten Krystalle enthält noch 15 Aeq. Wasser.

Lithium-Kieselfluorid: $3LF.2SiF_3$, ist ein in Wasser schwer lösliches Salz; überschüssige Säure enthaltendes Wasser nimmt mehr davon auf; es krystallisirt daraus beim Verdampfen in kleinen, aus sechsseitigen, mikroskopischen Prismen bestehenden Körnern. Es schmeckt etwas bitter-säuerlich, schmilzt bei Glühhitze, verliert aber den Fluorkiesel nur sehr langsam.

Magnesium-Kieselfluorid: $3MgF.2SiF_3$, ist eine gummiartige in Wasser leicht lösliche Masse.

Mangan-Kieselfluorid: $3MnF.2SiF_3 + 21$ aq. krystallisirt bei starkem Abdampfen in langen, schmalen, sechsseitigen Prismen, bei langsamer Verdampfung in kürzeren rhombischen Prismen. Es ist schwach röthlich gefärbt. Verliert beim Erhitzen zuerst das Wasser, dann allen Fluorkiesel und hinterlässt das Manganfluorür in der Form der Krystalle.

Molybdän-Kieselfluorid. — a) Molybdänfluorür-Kieselfluorid, bildet eine schwarze, in freier Säure leicht lösliche Verbindung; bei der gewöhnlichen Temperatur trocknet sie nicht, in der Wärme verdampft aber die überschüssige Säure und eine feste schwarze Masse bleibt zurück. Ammoniak fällt aus der Lösung kieselsaures Molybdänoxydul. — b) Molybdänfluorid-Kieselfluorid. Bei freiwilliger Verdunstung der überschüssige Säure enthaltenden Lösung bläut sich dieselbe und giebt eine schwarze nicht krystallinische Masse. Wasser zieht daraus einen Theil mit blauer Farbe aus, und die neutrale Verbindung als pechschwarzes Pulver bleibt ungelöst, erleidet aber durch längere Einwirkung des Wassers selbst eine Zersetzung, indem ein saures Salz gelöst und ein basischeres zurück gelassen wird. Ammoniak zieht selbst aus dem trockenen Salze das Fluor aus und hinterlässt kieselsaures Molybdänoxyd. — c) Molybdänsuperfluorid-Kieselfluorid. Kieselfluorwasserstoff bildet, mit Molybdänsäure versetzt, eine gelbe Lösung, die zu einer citronengelben undurchsichtigen Masse eintrocknet, aus der Wasser einen grofsen Theil löst und eine basische Verbindung zurücklässt.

Natrium-Kieselfluorid: $3NaF.2SiF_3$. Es ist dem Kalisalz in jeder Beziehung ähnlich, jedoch löslicher als dieses, in Wasser. Namentlich kochendes Wasser nimmt viel mehr davon auf. In überschüssiger Säure ist es nicht leichter löslich, als in reinem Wasser. Der anfangs ent-

stehende gallertartige Niederschlag, welcher nicht mit Regenbogenfarben schillert, ist dichter als der des Kalisalzes, er zeigt sich unter dem Mikroskop als aus kleinen Krystallen bestehend, und bleibt, so lange er nass ist, gelatinös, zerfällt aber beim Trocknen zu einem feinen Pulver. Beim Abdampfen kochend gesättigter Lösungen erhält man sehr kleine, glänzende, sechsseitige Prismen. Es enthält kein Krystallwasser, schmilzt in der Wärme, ehe es glüht, und verliert den Fluorkiesel leicht, wobei der Rückstand fest wird. Wirft man kohlensaures Ammoniak während des Glühens in den Tiegel, so entweicht der Fluorkiesel leichter, aber der Rückstand enthält dann Kieselerde. Mit Kieselerde schmilzt das Fluornatrium bei einer Temperatur, wo es selbst noch nicht flüssig wird, zusammen, und entwickelt dann auch in hoher Temperatur kein Fluorsilicium.

Nickel-Kieselfluorid: $3NiF.2SiF_3 + 21$ aq., gleicht in jeder Beziehung dem Kobaltsalze, mit dem Unterschiede, dass es eine grüne Farbe hat.

Quecksilber-Kieselfluorid. — a) Quecksilberfluorür-Kieselfluorid: $3Hg_2F.2SiF_3$. Durch Digestion von frisch gefälltem Quecksilberoxydul mit Kieselflusssäure wird nur ein Theil in der überschüssigen Säure gelöst, der Rest in ein blassgelb gefärbtes Salz verwandelt. Es ist wenig in Wasser löslich, und setzt sich beim Verdampfen desselben als gelbliche Krystalle ab. Freie Säure nimmt etwas mehr davon auf. Chlorwasserstoffsäure fällt die Lösung. b) Quecksilberfluorid-Kieselfluorid: $3HgF.2SiF_3$, entsteht durch Lösung des Oxydes in Kieselflusssäure. Es ist nur in einem Ueberschuss der Säure löslich und schiefst beim Abdampfen in der Wärme in kleinen blassgelben Nadeln an, die von Wasser in ein saures lösliches Salz und ein basisches, gelbes, unlösliches Pulver zersetzt werden. Bei freiwilliger Verdampfung erhält man nur eine syrupartige Flüssigkeit, die erst nach dem Erhitzen Krystalle liefert. Bei der Destillation entweicht zuerst Kieselfluorid, bei weiterem Erhitzen zerlegt sich das Quecksilberfluorid und das Glas wird angegriffen. Ammoniak schwärzt das basische Salz; Wasser macht es wieder hell.

Silber-Kieselfluorid: $3AgF.2SiF_3$. Wenn man die Lösung des Silberoxydes in Kieselflusssäure zur Syrupconsistenz abdampft, so bleiben weifse Krystallkörner zurück, die schnell an der Luft zerfliefsen. Wenig Ammoniak fällt aus der Lösung ein gelbes basisches Salz. Mehr Ammoniak löst es auf und hinterlässt kieselsaures Silberoxyd.

Strontium-Kieselfluorid: $3SrF.2SiF_3$. Wird wie das Calciumsalz durch Auflösen von kohlensaurer Strontianerde in Kieselflusssäure erhalten. Nach dem Abdampfen liefert die Lösung während des Erkaltens grofse prismatische, Wasser enthaltende Krystalle, die beim Erwärmen undurchsichtig werden und alles Wasser verlieren. Wasser zersetzt die Verbindung theilweise, es bleibt ein geringer Rückstand eines basischen Salzes und die Flüssigkeit reagirt sauer. Säuert man das Wasser vorher an, so findet vollständige Lösung statt. Die grofse Löslichkeit dieses Salzes und die beinah völlige Unlöslichkeit des entsprechenden Baryumsalzes in schwach angesäuertem Wasser macht die Kieselflusssäure zu einem geeigneten Trennungsmittel der beiden Erden.

Uran-Kieselfluorid fällt beim Vermischen von Kieselfluss-

säure und Uranchlorür als blaugrüner Niederschlag zu Boden, bei Ueberschuss von Säure bleibt die Flüssigkeit blaugrün gefärbt. Er ist nach dem Trockenen in Säuren wenig löslich und giebt beim Erhitzen Wasser und Kieselflusssäure. Letztere setzt oben in den feuchten Gefäfsen Kieselerde ab. Kochende Kalilauge wirkt wenig darauf ein (Rammelsberg).

Vanadium-Kieselfluorid. Vanadinsäure wird durch Kieselflusssäure mit rother Farbe gelöst. Beim Abdampfen erhält man eine pomeranzgelbe feste Masse, die nur theilweise mit lichtgelber Farbe in Wasser löslich ist, während eine graugrüne, mit Schwefelsäure Fluorsilicium liefernde Masse zurückbleibt. Die darüber stehende Flüssigkeit ist roth gefärbt.

Yttrium-Kieselfluorid. Ist in Wasser unlöslich, aber von verdünnter Salzsäure wird es gelöst und scheidet sich beim Verdunsten unverändert als weifses Pulver ab.

Zink-Kieselfluorid. Weifse Krystalle, in jeder anderen Beziehung, auch in Betreff des Wassergehaltes dem entsprechenden Kobaltsalz ähnlich.

Zinn-Kieselfluorid: $3\,SnF_2 . 2\,SiF_3$, farblose prismatische, in Wasser leichtlösliche, durch die Luft in kieselsaures Zinnoxyd sich verwandelnde Krystalle.

Zirconium-Kieselfluorid: $3\,ZrF_3 . 2\,SiF_3$, schiefst beim Verdampfen der wässerigen Lösung in perlmutterglänzenden, weifsen Krystallen an. Ihre wässerige Lösung wird durch Kochen getrübt, doch behält sie den gröfsten Theil des Salzes aufgelöst. *V.*

Kieselfluorwasserstoffsäure, Kieselflusssäure, Dreifach flusssaure Kieselerde. — Formel: $3\,HF . 2\,SiF_3$.

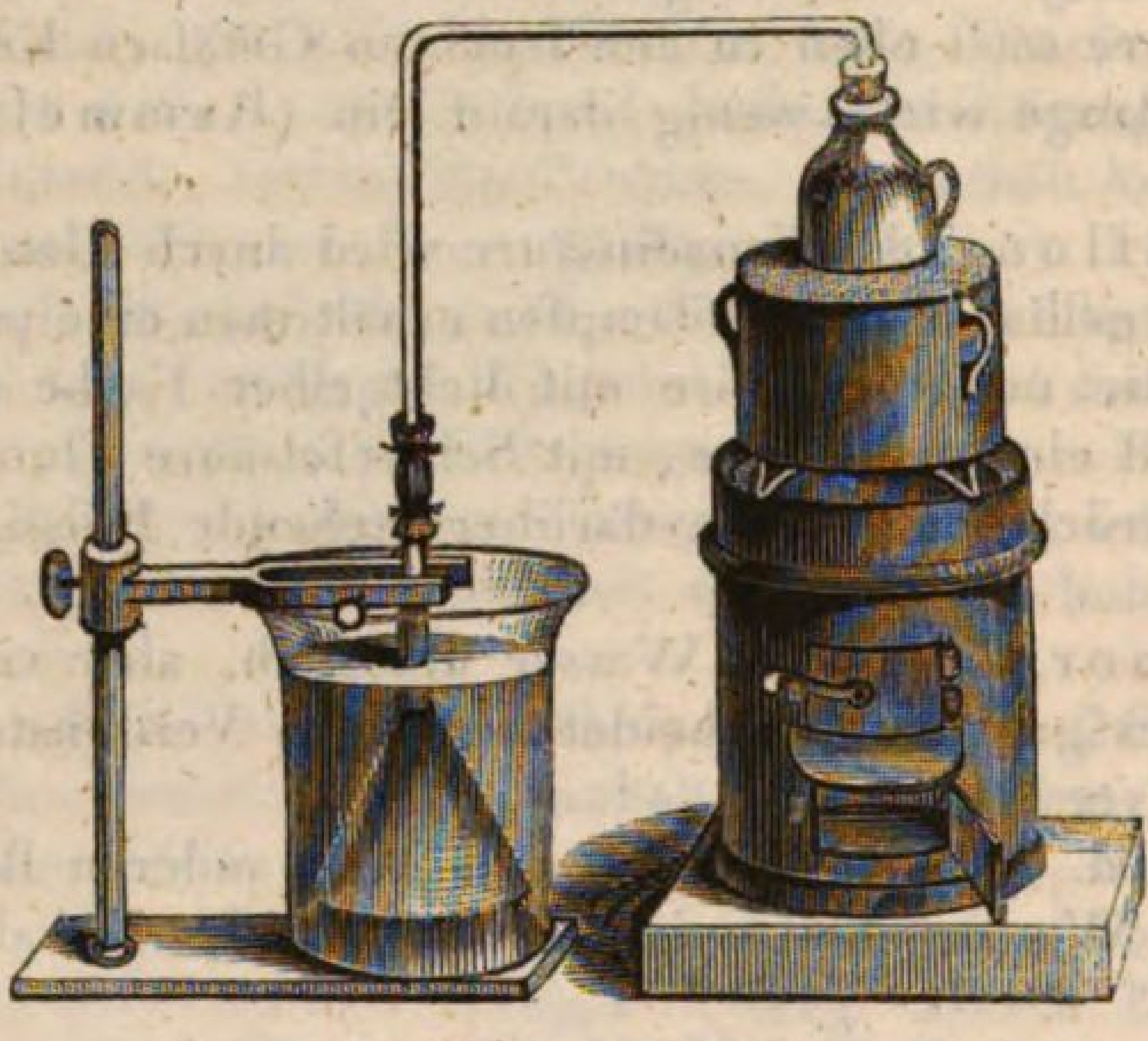
Diese Säure bildet sich durch Auflösen von Kieselerde in Flusssäure oder durch Einleiten von Kieselfluoridgas in Wasser, wobei sich gleichzeitig ein Drittheil des Kiesels aus dem Kieselfluorid als Kieselerde abscheidet, $3\,SiF_3 + 3\,HO = 3\,HF . 3\,SiF_3 + SiO_3$.

Man muss dabei eine Vorkehrung treffen, dass die sich gallertartig ausscheidende Kieselerde die Gasleitungsröhre nicht verstopft, was unfehlbar sogleich geschehen würde, wenn man durch eine auch ziemlich weite Röhre das Kieselfluoridgas direct in das Wasser leiten wollte. Man pflegt daher entweder auf den Boden des Gefäfses, welches das zur Absorbtion bestimmte Wasser aufnehmen soll, etwa einen Zoll hoch, Quecksilber zu giefsen, die Mündung des Gasleitungsröhre unter die Oberfläche desselben zu führen und dann erst Wasser auf das Quecksilber zu schütten. Auf diese Weise bleibt die Mündung der Röhre beständig trocken und ist vor dem Verstopfen gesichert, da die Zersetzung des Gases und die Ausscheidung der Kieselerde erst an der Oberfläche des Quecksilbers stattfindet. Auch füllt man wohl eine geräumige Vorlage etwa nur zu $1/4$ mit Wasser, hält die Wände derselben durch öfteres Umschwenken feucht und lässt das Gas eintreten, ohne dass die Entbindungsröhre das Wasser berührt; bei nicht sehr rascher Entwickelung des Gases findet die Absorbtion und Zersetzung genügend statt, so dass nicht viel entweicht.

Die beste und zweckmäfsigste Vorrichtung für die Bereitung der Kieselflusssäure, eine Vorrichtung, die öfters Anwendung verdient, wo es sich um Absorbtion eines raschen Gasstromes handelt, ist

folgende: Man giebt die Mischung von 4 Th. Flussspath mit 3 Th. Quarzsand, von dem man zuvor alles Feinpulverige abgeschlämmt und den man darauf stark erhitzt hat, in eine steinerne Kruke (Fig. 10), wie solche zur Versendung vieler natürlicher Mineralwasser üblich sind, gieſst 5 Th. concentrirte Schwefelsäure darauf und rührt gut um. Die Kruke darf damit höchstens bis zur Hälfte angefüllt seyn. Man setzt rasch das Gasleitungsrohr auf, dessen äuſseres Ende mit einem umgekehrten Trichter verbunden ist, und taucht den letzteren alsdann bis in der Mitte eines mit Wasser gefüllten Becherglases unter, in welcher Lage er durch Einspannen der Röhre in einen geeigneten Halter fest gehalten wird. Hierbei kann offenbar keine Verstopfung durch die Kieselerde stattfinden und das Gas ist stets mit einer sehr groſsen Oberfläche der zu sättigenden Flüssigkeit in Berührung. Sobald die Entwickelung langsamer zu werden beginnt, erwärmt man allmälig die irdene Kruke, welche zu diesem Zwecke in einen mit Sand gefüllten eisernen Gefäſse eingesetzt ist, durch untergelegte Kohlen, zuletzt bis zum Glühen des eisernen Bodens. Das Wasser nimmt bei vollständiger Sättigung sein $1\frac{1}{2}$faches Gewicht an Kieselfluorid auf und gesteht damit zu einer halb gallertartigen Masse. Man wirft dieselbe auf Leinen und drückt gut aus, ohne sie übrigens mit Wasser auszuwaschen, weil dieses einen Theil der abgeschiedenen Kieselerde wieder auflösen würde. Die Flüssigkeit enthält bei vollkommener Sättigung dreimal so viel Sauerstoff als erforderlich wäre, um allen Kiesel in Kieselsäure zu verwandeln, und zweimal so viel Wasserstoff, als mit allem Fluor sich zu Fluorwasserstoffsäure verbinden kann. Lässt man das gallertartige Gemenge an einem warmen Orte stehen, so verdampft zuletzt die ganze Masse, indem Wasser und Kieselfluorid sich regeneriren und zusammen verflüchtigen.

Fig. 10.



Verdünnte Kieselflusssäure kann durch Abdampfen nur bis zu einem gewissen Grade concentrirt werden; darüber hinaus verdampft Kieselfluorid. Sehr concentrirte Säure zieht aus feuchter Luft Wasser an. Man hat sie noch nicht im wasserfreien Zustande, als reine Verbindung von trockener Fluorwasserstoffsäure und Fluorkiesel, dargestellt. Bei einem höheren Concentrationsgrade zerfällt die Verbindung in ihre Bestandtheile, Fluorkiesel verdampft zuerst, dann die Flusssäure. Hierin liegt der Grund, weshalb man die Kieselflusssäure zwar in Glasgefäsen aufbewahren kann, ohne dass diese angegriffen werden, dass man sie aber nicht darauf abdampfen darf, und dass, wenn man die Lösung von Kieselfluormetallen mit Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure versetzt und dann auf Glas verdampft, letzteres stark corrodirt wird.

Die bei obiger Bereitung sich abscheidende Kieselerde ist frei von Fluor, sie kann durch Waschen mit Wasser vollkommen, wiewohl schwierig, rein erhalten werden.

Die Kieselflusssäure hat einen rein sauren Geschmack, ist farblos, röthet Lackmus. Sie zeichnet sich am meisten dadurch aus, dass sie mit neutralen Salzen von Kali, Natron, Lithion gelatinöse Niederschläge giebt, die anfangs in der Flüssigkeit kaum sichtbar sind. Mit Barytsalzlösungen liefert sie nach kurzer Zeit krystallinische Niederschläge. Im Ueberschuss zugesetzt, veranlassen fast alle Metalloxyde die Abscheidung von Kieselerde und Bildung von Fluormetallen, die meist löslich sind. Wird dagegen die Säure nicht übersättigt, so entstehen Doppelverbindungen von Fluormetallen mit Fluorkiesel, indem der Wasserstoff der Säure von dem Metalle ersetzt wird (s. Kieselfluormetalle).

Borsäure zersetzt die Kieselflusssäure in Fluorborsäure und sich abscheidende Kieselerde. *V.*

Kieselflusssäure syn. mit **Kieselfluorwasserstoffsäure**.

Kieselguhr s. **Kieselsinter**.

Kieselmalachit (**Kieselkupfer, Chrysocolla**). Ein natürlich vorkommendes wasserhaltiges kieselsaures Kupferoxyd, welches entweder von verschiedener Zusammensetzung vorkommt oder von einigen Analytikern in mehr oder weniger verunreinigtem Zustande untersucht worden ist; denn die davon bisher angestellten Analysen [1]) ergeben Kieselerdemengen, welche zwischen 26,0 und 40,0 Proc. schwanken. Jedenfalls aber dürfte dem Kieselmalachit von Bogoslawsk, nach den Analysen von Berthier und v. Kobell, und dem von Sätersdalen in Norwegen, nach Scheerer, die Formel $3\,CuO.2\,SiO_3 + 6\,HO$ zukommen, welche erfordert: 34,82 Kieselerde, 44,83 Kupferoxyd und 20,35 Wasser. Diese Formel lässt sich, aus dem Gesichtspunkte der polymeren Isomorphie (s. d.) betrachtet, auch $3\,(CuO).SiO_3$ schreiben, indem nämlich $2\,HO$ isomorph mit $1\,CuO$ gesetzt werden. Der Kieselmalachit erhält also hierdurch eine Formel, welche in ihrem Schema gleich der des Serpentins und vieler anderen serpentinartigen Mineralien ist; er ist gewissermafsen ein Serpentin, in welchem die Talkerde durch Kupferoxyd vertreten wird. In ihrem Habitus zeigen beide Mineralien viel Aehnliches. — Durch Säuren wird der Kieselmalachit unter Abscheidung von Kieselerde leicht zersetzt. — Er findet sich als Begleiter von Kupfererzen (besonders Kupferglaserz) in verschiedenen Ländern und scheint ein Zersetzungsproduct zu seyn. *Th. S.*

Kieselmangan s. **Mangankiesel**.

Kieselmetalle. Manche Verbindungen des Kiesels mit den Metallen lassen sich durch directes Zusammenschmelzen beider darstellen. Gewöhnlich pflegt man die kieselsauren Metalloxyde oder Kieselsäure mit Metallfeilspänen und Kohle zu mengen und einem heftigen Essenfeuer auszusetzen. Im ersteren Falle erhält man meist ungeschmolzene, im letzteren regulinischem geschmolzenem Metall ähnlich sehende Massen. Hat man zu viel Kohle zugesetzt, so sind sie mit Kohlenmetall gemengt. Nach Balmain erhält man Kieselstickstoffmetalle, wenn man die Cyanverbindungen derselben mit Kieselerde mengt und

[1]) Rammelsberg's Handwörterb. S. 340 und 2tes Supplem. S. 70.

heftig glüht, wobei sich auf Kosten der Kieselsäure Kohlensäure bildet. Sie sind von Säuren fast vollkommen unangreifbar. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickeln sie Ammoniak.

Je mehr Kiesel ein Kieselmetall enthält, desto weniger wird es von Säuren angegriffen; er wird bei der Lösung oxydirt und als Kieselsäure gelatinös abgeschieden.

Blei, Kupfer, Silber und Zinn schmelzen vor dem Löthrohre mit Silicium zu geschmeidigen, ductilen Gemischen, die beim Lösen in Säuren etwas Kieselerde-Gallerte geben. Erhitzt man Kupferfeile, Kieselsäure und etwas Kohle längere Zeit im bedeckten Tiegel im Essenfeuer, so erhält man eine noch geschmeidige Masse, die beim Lösen in Säure und Abdampfen der Lösung zur Trockne 5 Proc. Kieselsäure liefert.

Wenn man Eisen mit Kieselerde mengt und im Kohlentiegel vor dem Knallgasgebläse erhitzt, so wird die Kieselerde von dem Metall reducirt und das Silicium schmilzt damit zu einem weifsen aufserordentlich harten Gemisch (Clarke). Eisen, in einem Thontiegel geschmolzen, nimmt Kiesel auf, und wird dadurch, auch wenn dieser nur $1/2$ Proc. beträgt, hart, schwer zu feilen und zu hämmern (Boussingault). Weifsglühende Eisenfeile zersetzt Kieselfluorkalium; die Masse, mit heifsem Wasser ausgezogen, hinterlässt Kieseleisen, welches beim Auflösen in Säuren, selbst in Kieselflusssäure, Kieselerde liefert. An feuchter Luft verwandelt sich dies Kieseleisen in ein ocherartiges Pulver (Berzelius).

Kalium verbindet sich mit Kiesel, wenn man beide zusammen erhitzt. Ist viel Kalium vorhanden, so erscheint die Masse graubraun und löst sich unter Wasserstoffentwickelung als kieselsaures Kali auf. Leitet man über Kieselerde oder Kieselfluorkalium Kaliumdämpfe und erhitzt bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Kaliums, so bleibt bei der Behandlung der Masse mit Flusssäure Silicium zurück.

Platin nimmt den Kiesel nicht auf, wenn dieser in einem Platintiegel geglüht wird. Reducirt man aber in dem Tiegel glühendes Kieselfluorkalium durch Kalium, so bildet sich an der Berührungsstelle des Kaliums eine tiefgehende Schicht von Kieselplatin. Diese Verbindung lässt sich kalt schlecht hämmern, in der Hitze ist sie völlig spröde; sie ist hart, ritzt Eisen und Platin, lässt sich durch Glühen an der Luft und mit Braunstein nicht von dem Kiesel befreien, und wird unter Hinterlassung von Kieselerde durch Salpetersalzsäure schwieriger gelöst als reines Platin. Wenn man Platin zwischen Holzkohlen, nicht wenn man es zwischen Rufs glüht, so nimmt es Kiesel bis zu 1 Proc. auf, wird dadurch hart und matt, und ist dann in heftigem Essenfeuer schmelzbar. *V.*

Kieselsäure, Kieselerde, Siliciumoxyd. Formel: SiO_3. Die Kieselsäure, deren Zerlegung zuerst Berzelius gelang, und die Smithson zuerst als Säure betrachtete, kommt im Mineralreiche, theils im freien Zustande, theils an Basen gebunden, aufserordentlich häufig vor und macht den wesentlichsten Bestandtheil der festen Rinde unserer Erdoberfläche aus. Sie findet sich im unverbundenen Zustande theils krystallisirt in sechsseitigen Prismen, welche sich in sechsseitigen Pyramiden enden, theils krystallinisch und dann stets wasserfrei, theils amorph, und dann meist Wasser in gröfserer oder geringerer Menge enthaltend. Die durch Glanz, Durchsichtigkeit und Farblosigkeit ausgezeichnetsten

Abänderungen, welche namentlich im Urgebirge häufiger sich finden, aber auch in anderen Gebirgsarten, besonders ausgezeichnet in Drusen im carrarischen Marmor, angetroffen werden, nennt man Bergkrystalle. Man hat auch solche Krystalle gefunden, welche im Inneren eine Höhlung zeigen, die reines Wasser enthält. Unter dem Namen Rheinkiesel sind durch Rollen im Wasser abgerundete Bergkrystalle bekannt. Die weniger glänzenden Krystalle, Krystallgruppen und krystallinischen Massen, nennt man Quarz; der Quarzsand besteht aus losen krystallinischen Körnern, der Sandstein aus Quarzsand, dessen einzelne Stückchen durch Bindemittel der verschiedensten Art: Kieselerde, Thon, Kalk u. a. mit einander zu festem Gestein verbunden sind. Der Kieselschiefer ist ein mit Thon und Kohle gemengter Quarz. Der Opal und alle hierher gehörigen Abänderungen der natürlich vorkommenden Kieselerde, wie Hyalit, Cacholong, sind wasserhaltige amorphe Kieselsäure, wahrscheinlich durch langsames Eintrocknen von Kieselgallerte entstanden. Chalcedon, Achat, die durch allerlei fremde Körper gefärbten, mit verschiedenen Namen belegten Abänderungen dieser Art, sowie auch der Feuerstein, sind der Hauptmasse nach amorphe Kieselerde oder auch Gemenge von dieser mit Quarz.

Aufserordentlich zahlreich und weitverbreitet sind die in der Natur vorkommenden Verbindungen und Doppelverbindungen der Kieselsäure in verschiedenen Sättigungsgraden mit den Basen, namentlich dem Kali, Natron, Kalk und der Thonerde, wie im Feldspath, Albit, Labrador, den Zeolithen, dem Kaolin, Thon, Mergel etc. Die Kieselerde findet sich ferner in den Wässern mancher vulkanischen Gegenden, namentlich im Geysirwasser von Island in nicht unbeträchtlicher Menge aufgelöst, wie überhaupt die meisten Quellwasser Spuren davon enthalten. Auch die Pflanzen nehmen sie oft in grofser Menge auf, besonders sind die Halme der gröfseren Grasarten, der Schachtelhalm, die Getreidearten, die rohrartigen Palmen, reich daran, bei denen sie, in der Oberhaut abgelagert, dieser die grofse Härte und Festigkeit giebt. Die Panzer vieler Infusorien bestehen fast ganz aus reiner Kieselerde, und endlich hat sie Henneberg in dem Blute der Hühner und Gorup-Besanez in den Federn der Vögel gefunden. Allerdings ist die Menge derselben in den Theilen der höheren Thierclassen ausnehmend gering.

Am leichtesten rein und sehr fein vertheilt erhält man die Kieselerde, wenn man Kieselfluorgas (s. d.) in Wasser leitet bis beinahe zur Sättigung desselben, die entstandene Gallerte auspresst, mit wenig kaltem Wasser anrührt, abermals presst, trocknet und glüht, um den letzten Rest von Fluorkiesel auszutreiben. Sie bildet, auf diese Weise dargestellt, ein so leichtes feines Pulver, dass jeder Luftzug sie fortführt. Bedarf man gröfserer Mengen reiner Kieselerde, so kann man auch sehr reine Stücke Bergkrystall zum Glühen erhitzen und noch glühend in kaltes Wasser werfen, wonach sie sich weit leichter pulverisiren lassen. Eisenhaltige Stellen werden dabei gelb und können ausgesucht werden. Digestion des Pulvers mit Salzsäure, Auswaschen mit Wasser und nochmaliges Glühen sind anzurathen. Reine Kieselerde kann man auch dadurch bereiten, dass man Feuerstein, Quarz und dergl. kieselerdehaltige Mineralien mit ihrem vierfachen Gewicht von kohlensaurem Kali oder einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron schmilzt, das gebildete kieselsaure Salz pulvert, in Wasser auflöst, von dem etwa unlöslichen Rückstand abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt,

zur Trockne verdampft, mit Salzsäure befeuchtet, und zuletzt die nun zurückbleibende feinvertheilte Kieselerde mit Wasser vollkommen auswäscht. — Das Befeuchten mit Salzsäure ist erforderlich, damit etwa vorhandene Thonerde, Eisenoxyd oder Magnesia, welche in der Wärme ihren Salzsäuregehalt leicht abgeben und sich in unlösliche basische Verbindungen verwandeln, sich wieder in der Säure lösen.

Wir kennen die Kieselsäure in zwei isomerischen Modificationen (allotropischen Zuständen), eine in Wasser und Säuren auflösliche und eine unlösliche Modification. Sowie sie in den obengenannten Gesteinen vorkommt oder nach dem Glühen, ist sie in Wasser völlig unlöslich; in dem gallertartigen Zustande aber, in welchem sie sich bei der Zersetzung von Schwefelkiesel und Chlorkiesel durch Wasser, oder von aufgelöstem kieselsaurem Alkali durch Säuren abscheidet, enthält sie Hydratwasser und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Um ihr das Hydratwasser und ihre Auflösungsfähigkeit im Wasser zu nehmen, muss die ganze Flüssigkeit zur Trockne eingedampft werden. Die Kieselsäure geht dann, anhaltend bei 100° erhitzt, in dem unlöslichen Zustand über.

Die unlösliche, künstlich dargestellte Kieselsäure ist ein weifses, sehr feinzertheiltes, aber doch rauh und scharf anzufühlendes Pulver, von 2,66 specif. Gew., weder in Wasser noch Säuren, die Fluorwasserstoffsäure ausgenommen, die damit Kieselfluorwasserstoff bildet, löslich, in der Schmelzhitze der Oefen unschmelzbar, aber vor dem Knallgasgebläse oder einer mit Sauerstoff angeblasenen Weingeistlampe schmilzt sie zu einem farblosen, zähflüssigen Glase, das sich in noch elastischere Fäden als Gas ziehen lässt. Wirft man die schmelzende Kieselerde in Wasser, so wird sie so hart, dass selbst gehärteter Stahl davon Eindrücke annimmt und sie kaum darauf zu zerschlagen ist.

An und für sich ist die Kieselsäure selbst in der Hitze des Knallgasgebläses, wie es scheint, nicht zu verflüchtigen, aber das dabei entstehende Wasser scheint, ähnlich wie bei der Borsäure, die Verflüchtigung sehr zu begünstigen; schon bei der Temperatur des schmelzenden Eisens findet daher bei Gegenwart von Wasser eine beträchtliche Verflüchtigung statt, woher es rührt, dass man nicht selten im Gestelle von Hohöfen oder an der Mündung der Rauchfänge von Porcellanöfen Kieselerde in schneeartigen oder feinstrahligen Massen abgesetzt findet. Jeffreys leitete in einen sehr heifsen Fayence-Ofen Wasserdämpfe und konnte die dadurch verflüchtigte Kieselerde pfundweise aufsammeln.

Die in der Natur vorkommende Kieselerde, sowohl die krystallisirte, wie die amorphe, welche letztere meist wechselnde Mengen von Wasser einschliefst, ist in Wasser und Säuren (mit Ausnahme der Flusssäure) unlöslich, aber die amorphe ist bedeutend weniger hart als die krystallisirte. Die gallertartige, Hydratwasser enthaltende Kieselerde ist dagegen in Wasser und Säuren leicht löslich. Aufser auf die schon angeführten Weisen kann man sie in Wasser aufgelöst erhalten, wenn man feingepulverten Quarz mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali anhaltend kocht; dabei entweicht keine Kohlensäure, überhaupt geht die Lösung der Säure nur sehr langsam vor sich. Dass sie hierbei keine Verbindung mit dem kohlensauren Alkali bildet, hält Berzelius dadurch für bewiesen, dass man das Alkali mit einer anderen Säure sättigen kann, ohne dass Kieselerde niederfällt; doch kann man sich vorstellen, dass kieselsaures Alkali und doppelt kohlensaures Alkali entstehen.

Bei der Sättigung der alkalischen Lösung mit Salzsäure, bleibt je nach der Concentration der Flüssigkeit das Kieselerdehydrat, welches in Wasser ziemlich löslich ist, entweder in Auflösung, oder es scheidet sich in Gallertform ab. Es verliert schon bei vollständigem Trocknen an der Luft allmälig, noch sicherer aber und schneller bei erhöhter Temperatur das Wasser und damit die Fähigkeit, von Wasser gelöst zu werden.

Die Kieselerde ist geschmack- und geruchlos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; Kalium entzieht ihr den Sauerstoff, ebenso Kohle bei Gegenwart von Eisen, Kupfer, Silber, und der Kiesel verbindet sich mit den Metallen (s. Kieselmetalle). Mit Säuren geht die Kieselerde keine Verbindungen ein, obwohl das Hydrat in wässerigen Säuren ungefähr eben so löslich wie in Wasser ist. Diese Lösungen betrachten einige Chemiker, welche den Kiesel zu den Metallen rechnen, als Kieselerdesalze. Mit den Basen liefert sie viele Verbindungen von verschiedenem Sättigungsgrade.

Die Verbindungen der Kieselsäure mit Aethyloxyd (s. kieselsaure Salze) erleiden in Berührung mit Wasser Zerlegungen in Alkohol und Kieselsäurehydrat, welche sich gallertartig ausscheidet, ähnlich der, welche aus den löslichen Salzen durch Säuren gefällt wird. Setzt man aber die Aetherarten nur der Einwirkung der feuchten Atmosphäre aus, so entsteht allmälig, bei dem drittel-kieselsauren Aether am schnellsten, eine durchsichtige feste Masse, die anfangs sehr zart und zerreiblich ist, leicht zwischen den Fingern zerbricht und ein weifses Pulver giebt. Sie zieht sich aber unter fortdauernder Einwirkung feuchter Luft immer mehr zusammen und liefert zuletzt eine harte, glasige, völlig durchsichtige, wie Bergkrystall glänzende Masse, mit der man Glas ritzen kann, wenn auch schwierig. Dabei geht unter bedeutender Volumverminderung das drittel-saure Aethyloxyd in zweidrittel-saures über. Man giefst zu diesem Zwecke den Aether in eine kleine Flasche mit flachem Boden und sehr enger Oeffnung, stellt diese in ein Glas, auf dessen Boden sich etwas Wasser befindet und bedeckt dasselbe mit einer aufgeschliffenen Glasplatte. Nach einigen Monaten ist die Einwirkung vollendet. Die zurückbleibende Masse scheint ein der Formel $3HO . 2SiO_3$ entsprechendes Hydrat zu seyn. Durch Glühen zerreifst die Masse und verliert alle Cohäsion. Die kleinsten Verunreinigungen des Aethers bewirken, dass man kein durchsichtiges Glas erhält. Wenn man einen Kieselsäureäther anwendet, der noch Kieselchlorid enthält, oder geradezu Kieselchlorid, mit Alkohol übergossen, der Einwirkung der feuchten Luft aussetzt, so riecht die Masse nach Salzsäure und wird zuletzt undurchsichtig, wirft man sie aber in Wasser, so wird sie wie Hydrophan durchsichtig. Durch Zusatz von Kupferchlorid kann man sie grün, durch Kobaltchlorür rosenroth, durch manche organische Körper, z. B. Campescheholzextract, granatroth erhalten (Ebelmen [1]).

Die Chemiker sind verschiedener Ansicht darüber, wie grofs man das Atomgewicht des Kiesels nehmen, und welches Verhältniss zwischen den Aequivalenten des Kiesels und Sauerstoffs in der Kieselsäure als das richtige betrachtet werden soll, ob nämlich die Zusammensetzung der Kieselsäure den Formeln SiO, SiO_2 oder SiO_3, und demgemäfs die

[1]) Annal. der Chemie. Bd. 57. S. 346.

des Kieselchlorids den Formeln $Si\,Gl$, $Si\,Gl_2$ oder $Si\,Gl_3$ entsprechend angesehen werden muss. Für jede dieser Formeln lässt sich aus der grofsen Menge der zum Theil sehr complicirten Salze und Doppelsalze der Kieselerde eine gewisse Anzahl derselben leicht auffinden, welche bald der einen bald der andern Formel den einfachsten Ausdruck verleiht. Die Beobachtung des specif. Gewichtes des Dampfes der Kieselverbindungen hat kein entscheidendes Resultat geliefert. Aber die Beobachtung Kopp's [1]), dass der Siedepunkt von Verbindungen, in denen, an der Stelle von Chlor, Brom aufgenommen ist, für jedes Aequivalent Brom um 32° C. höher liegt als der der entsprechenden Chlorverbindung, scheint jetzt die Frage entschieden zu haben. Pierre hat nämlich den Siedepunkt des Kieselchlorids durch sehr genaue Versuche zu 59°, den des Kieselbromids zu 153° bestimmt. Der Unterschied des Siedepunkts ist 94°, also nahe zu dreimal 32°, was der Analogie vieler anderen Verbindungen gemäfs beweist, dass das Kieselchlorid 3 Aeq. Chlor, das Bromid 3 Aeq. Brom, die Kieselsäure 3 Aeq. Sauerstoff enthält. Pierre [2]) hat später weitere Versuche angestellt, um durch verschiedenartige Substitutionen die Frage über die Zusammensetzung der Kieselsäure etc. zu erledigen. Auch seine Versuche führen zu der Annahme eines Gehaltes von 3 Aeq. Sauerstoff. Durch Behandlung von Chlorsilicium mit Schwefelwasserstoff erhielt er eine wasserhelle destillirbare Flüssigkeit, worin ⅓ des Chlors durch Schwefel ersetzt ist. Hat das Chlorsilicium die Formel $Si\,Gl_3$, so ist die neue Verbindung $Si\,Gl_2S$. Wenn man $Si\,Gl_2$ oder $Si\,Gl$ als die richtigen Ausdrücke für die Zusammensetzung des Chlorsiliciums betrachtet, das Aequivalentgewicht des Kiesels also nur ⅔ oder ⅓ so grofs annimmt, so würden für die neue Verbindung die Formeln $Si_3Gl_4Si_2$ oder Si_3Gl_2S gelten müssen, was offenbar wenig wahrscheinlich ist. Die Versuche mit ätherartigen Verbindungen haben keine entscheidenden Resultate geliefert. *V.*

Kieselsaure Salze, Silikate. Sie lassen sich meistens nur durch Zusammenschmelzen der Kieselsäure mit den Metalloxyden oder deren Salzen im richtigen Verhältniss darstellen. Die Kieselerde vermag durch ihre Feuerbeständigkeit beim Schmelzen die stärksten Säuren, welche Gasform annehmen können, auszutreiben, während alle ihre löslichen und selbst ein Theil ihrer in Wasser nicht auflöslichen Verbindungen durch andere Säuren leicht zerlegt werden, die verdünnten Lösungen der auflöslichen alkalischen kieselsauren Salze theilweise schon durch die Kohlensäure der Luft. Die Salze haben aber aufserdem die Eigenschaft, im Schmelzen sowohl einen Ueberschuss an Basis wie an Kieselsäure aufzunehmen. Die natürlich vorkommenden, zum Theil auch die künstlich darstellbaren krystallisirten kieselsauren Salze zeigen, dass sich die Kieselerde in den mannigfachsten Verhältnissen mit Basen verbinden kann. Diese verbinden sich wieder unter einander in den verschiedensten Verhältnissen zu Doppelsalzen. Die Basis enthält bald eben so viel Sauerstoff wie die Säure, bald nur ⅓, ¼, ⅙, ⅑, $^1/_{12}$, bald 1½, 2, 3 Mal so viel, und auch noch complicirtere Verhältnisse sind nicht selten. Was die Benennung der einzelnen Verbindungen be-

[1]) Annal. der Chemie Bd. 67. S. 356.

[2]) Annal. der Chemie. Bd. 69. S. 73.

trifft, so herrscht hierin eine gränzenlose Verwirrung; wir nennen mit Berzelius diejenigen Salze, in denen der Sauerstoff der Basis ein Drittel des Sauerstoffs in der Säure beträgt, neutrale Salze. Sie sind nach dem von Anderen angenommenen Atomgewicht der Kieselerde (SiO_2) anderthalb-saure (s. Kieselsäure), nach noch Anderen (SiO, Dumas) dreifach-saure. Diese Unsicherheit ist durch die in der Mineralogie und Hüttenkunde übliche Bezeichnungsweise noch vergröfsert worden, indem die Mineralogen als einfache Silikate diejenigen Verbindungen betrachten, deren Basis einen gleichen Sauerstoffgehalt besitzt, wie die Kieselsäure, als Bi-, Tri-Silikate u. s. w. aber diejenigen, in welchen letztere 2, 3 Mal so viel Sauerstoff enthält (s. Formeln, mineralogische, Bd. III. S. 178). Die Mineralogen selbst stimmen aber in ihrer Bezeichnungsweise nicht ganz überein.

Die einfachen kieselsauren Salze pflegen beim Uebergang aus dem geschmolzenen Zustand in den festen krystallinisch zu erstarren, mit Ausnahme des Bleisalzes, die Doppelsalze dagegen bilden meist glasartige, amorphe Massen. Je weniger in den Salzen die Kieselsäure vorherrscht und je stärker die Basis, um so leichter werden sie durch andere Säuren zersetzt. Enthalten sie Wasser, so scheint dies die Rolle einer Basis zu spielen, sie verhalten sich dann den basischen Salzen ähnlich; verjagt man das Wasser durch Glühen, so werden viele, die vorher durch Salzsäure leicht zersetzt wurden, davon nicht mehr angegriffen. Einige natürlich vorkommende kieselsaure Mineralien werden erst durch Glühen und Schmelzen von Säuren angreifbar gemacht, wie der Vesuvian, Granat. Der Grund dieser letzten Erscheinung ist nicht mit genügender Sicherheit ermittelt, es ist möglich, dass in der Glühhitze eine andere Vertheilung der Basen in die vorhandene Kieselerde vor sich geht.

Schwefelsäure, mit wenig Wasser verdünnt, greift fast alle gepulverten Silikate langsam an, weit energischer als Salzsäure.

Mit Flussspath und Schwefelsäure oder mit concentrirter Flusssäure übergossen, geben die Kieselsäureverbindungen, wenn man sie mit überschüssiger Schwefelsäure abdampft, allen Kiesel als Fluorsiliciumgas aus; die Basen bleiben an Schwefelsäure gebunden zurück.

Alle kieselsauren Verbindungen lassen sich durch genügendes Erhitzen mit den kaustischen oder kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden aufschliefsen, d. h. durch Salzsäure zersetzbar machen. Die Einwirkung der Alkalien auf die verschiedenen Silikate ist jedoch sehr ungleich. Manche erfordern ein sehr andauerndes und starkes Erhitzen, andere verbinden sich leicht mit der zugesetzten Menge von Basis. Schmilzt man eine von Säuren unangreifbare kieselsaure, einfache oder Doppel-Verbindung mit ihrem dreifachen bis fünffachen Gewichte kohlensauren Natron und Kalis, so löst sie sich nachher in Wasser auf, erstarrt beim Abdampfen zu einer Gallerte, und trocknet zuletzt zu einer festen Masse ein, aus der Salzsäure alle Basen auszieht und reine Kieselsäure hinterlässt (s. Art. Kieselsäure, Bestimmung). Glüht man die kieselsauren, Alkali enthaltenden, natürlichen Verbindungen mit Kalk, — bei vielen reicht es aus, sie feingepulvert für sich zu glühen, bei noch anderen, z. B. dem Klingstein, sie nur fein zu pulvern und dann mit Kalkmilch zu kochen oder auch nur längere Zeit in der Kälte damit zu digeriren, — so löst sich das Alkali auf; Fuchs nennt dies die nasse Cämentation.

Schmilzt man die kieselsauren Salze vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz zusammen, so entzieht dies der Kieselsäure die Basen und scheidet jene als Kieselskelett ab, welches bei Anwendung einer genügenden Menge von Phosphorsalz in der Perle schwimmt; im anderen Falle zieht sich das Phosphorsalz in die schwammig aufgeschwollene Kieselerde. Ist sehr wenig von dieser vorhanden, so kann das Glas in der Hitze ganz klar seyn, trübt sich aber beim Erkalten; ist die Menge noch geringer, so findet auch letzteres bisweilen nicht einmal statt. Mit kohlensaurem Natron geben die meisten Kieselverbindungen unter Entweichen der Kohlensäure vor dem Löthrohr klare Glasperlen, nur wenn die Verbindung sehr reich an Erde war, erhält man ein trübes Glas oder eine unschmelzbare Schlacke, durch die Ausfällung der unschmelzbaren Erde bedingt.

Aufser den Verbindungen des Kali und Natrons sind alle kieselsauren Metallsalze in Wasser unlöslich.

Kieselsaures Aethyloxyd. Durch Behandlung von Kieselchlorid mit absolutem Alkohol erhält man drei verschiedene Verbindungen von Aethyloxyd mit Kieselsäure. — a) Drittel-kieselsaures Aethyloxyd: $3 C_4 H_5 O . Si O_3$ bildet sich, wenn man auf Kieselchlorid nach und nach absoluten Alkohol tröpfelt. Dabei entwickelt sich viel salzsaures Gas, zugleich tritt eine bedeutende Temperaturerniedrigung ein. Wenn das Gewicht des zugesetzten Alkohols dem des Kieselchlorids nahezu gleich geworden ist, so hört die Gasentwickelung auf und die Temperatur erhöht sich. Man fügt nun noch zehnmal so viel Alkohol hinzu und destillirt das Gemisch. Anfangs entweicht noch viel Salzsäure, später bei 90^0 ein nicht näher untersuchter, sehr saurer Körper, dann steigt die Temperatur rasch bis auf 160^0. Zwischen diesem Wärmegrad und 180^0 geht, wenn der angewandte Alkohol wasserfrei war, der gröfste Theil der Flüssigkeit über. Man fängt denselben getrennt auf und unterwirft das Product einer dreimaligen fractionirten Destillation, wodurch man leicht ein zwischen 165 und 166^0 siedendes Product gewinnt.

Diese Verbindung wird eben so gut gebildet, wenn man Kieselchlorid in den Alkohol giefst, nur beobachtet man dann gleich anfangs eine Temperaturerhöhung und erst zuletzt ein Sinken derselben. Der Grund dieser Verschiedenheit liegt offenbar darin, dass, wenn wenig Alkohol vorhanden ist, sich die entstehende Salzsäure in Gasform verflüchtigt und dadurch eine Menge von Wärme bindet; ist aber Alkohol im Uebermaafs vorhanden, so bleibt die Salzsäure flüssig und es wird keine Wärme latent, da sich der Aggregatzustand nicht ändert.

Das bei 165^0 siedende drittel-kieselsaure Aethyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und scharfem Geschmack, es siedet bei 165^0. Sein specif. Gewicht ist bei $20^0 = 0{,}993$; es schwimmt daher auf Wasser, zersetzt sich aber allmälig damit in Alkohol und gelatinöse Kieselerde. Auch an feuchter Luft wird es langsam zerlegt (s. Kieselsäure). Es reagirt nicht sauer und wird durch Silbersolution nicht getrübt. Alkohol und Aether lösen es in allen Verhältnissen auf, Wasser zersetzt diese Lösungen. Es brennt mit stark leuchtender Flamme, aus der sich ein weifser Rauch von Kieselsäure abscheidet. Schwefelsäure zerlegt den kieselsauren Aether sogleich, wobei sich Schwefelweinsäure zu bilden scheint. Auch Fluorwasserstoffgas wirkt heftig darauf ein, und entwickelt Fluorkiesel. Chlorgas

zerlegt ihn ebenfalls. Von alkoholischer Kalilösung wird er leicht gelöst, Säuren schlagen aus der Lösung Kieselerde nieder; Ammoniak, in Alkohol von 36° gelöst, nimmt ihn ebenfalls auf, aber nach einiger Zeit scheidet sich von selbst gelatinöse Kieselerde ab, wodurch die Flüssigkeit gesteht. — b) Zweidrittel-kieselsaures Aethyloxyd: $3\,C_4H_5O \,.\, 2\,SiO_3$. Wenn man bei der Destillation des rohen drittel-kieselsauren Aethers alles bei 180° Uebergehende abgezogen hat, so steigt der Siedepunkt rasch auf 350°, und wenige Grade darüber destillirt meist der ganze Rückstand mit Hinterlassung einer sehr geringen Menge von Kieselerde. Diese, also bei ungefähr 360° siedende, farblose Flüssigkeit ist viel weniger beweglich und brennbar als das drittel-kieselsaure Aethyloxyd, löst sich wie dieses in Alkohol und Aether, und wird durch Wasser allmälig zersetzt. Ihr specif. Gewicht beträgt bei 24° 1,079. Man erhält übrigens diesen Aether bei der oben angegebenen Bereitungsweise nur dann, wenn der Alkohol nicht absolut wasserfrei war. Das, was zwischen 160 und 350° überdestillirt, ist eine Mischung des drittel- und des zweidrittel-kieselsauren Aethyloxyds, und kann zweckmäfsig zur Bereitung des letzteren verwandt werden, wenn man es mit der entsprechenden Menge von Alkohol, welcher 1 Aeq. oder 16 Proc. Wasser enthält, vermischt und rectificirt. Die Mischung lässt sich dann von 160° — 350° erhitzen, ohne dass eine nennenswerthe Menge überdestillirt; aber bei etwas gesteigerter Temperatur geht rasch die ganze Menge des zweidrittel-sauren Aethers über. — c) Neutrales kieselsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \,.\, SiO_3$. Versetzt man 1 Aeq. Kieselchlorid mit $\frac{1}{2}$ Aeq. eines Alkohols, welcher 1 Aeq. oder 16 Proc. Wasser enthält, so bildet sich gleich nur das zweidrittel-saure Aethyloxyd. Fügt man zu dieser Verbindung oder zu dem bei niedriger Temperatur destillirenden Gemenge etwas wasserhaltenden Alkohol, so geht bei nachheriger Destillation zuerst etwas Alkohol, dann bei 360° zweidrittel-kieselsaures Aethyloxyd über. Sobald bei langsam und vorsichtig gesteigerter Temperatur der Inhalt der Retorte zähflüssig zu werden beginnt, was sich leicht an der Schwierigkeit, womit die sich bildenden Blasen entweichen, erkennen lässt, unterbricht man die Destillation; ist alles zweidrittel-kieselsaure Aethyloxyd abdestillirt, so bleibt nach dem Erkalten eine glasartige, feste Masse zurück, die aber schon durch einen sehr kleinen Rückhalt von jenem eine zähe Beschaffenheit erhält. Diese ist neutrales kieselsaures Aethyloxyd. Es ist unveränderlich an der Luft, wird bei 100° kaum weich. Bei starkem Erhitzen zerlegt es sich in abdestillirendes, zweidrittel-kieselsaures Aethyloxyd und zurückbleibende lockere Kieselerde. Diese Zersetzung scheint bei einer 360° nicht viel übersteigenden Temperatur stattzufinden (Ebelmen[1]).

Kieselsaures Ammoniumoxyd kann im festen Zustand nicht erhalten werden; zwar löst sich gallertartige Kieselsäure in wässerigem Ammoniak auf, aber schon bei freiwilligem Verdampfen geht alles Ammoniak weg und reine Kieselerde bleibt zurück.

Kieselsaures Amyloxyd: $3\,C_{10}H_{11}O \,.\, SiO_3$, entsteht durch Einwirkung von wasserfreiem Amyloxydhydrat auf Kieselchlorid unter Entwickelung von Salzsäure. Bei der Destillation geht daraus zuerst

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. 3 Ser. T. XVI. p. 129, und Annal. der Chemie. Bd. 57. S. 319.

viel Chlorwasserstoff, dann unzersetztes Fuselöl, und zwischen 320 — 340° ein farbloses Liquidum über, aus dem durch zweimalige fractionirte Destillation eine zwischen 322° und 324° siedende Flüssigkeit gewonnen wird, deren specif. Gewicht bei 20° = 0,868 ist. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether; Wasser löst sie nicht, zersetzt sie aber auch weit langsamer als die entsprechende Aethyloxydverbindung. Sie lässt sich entzünden und brennt, unter Abscheidung von Kieselerde, mit einer langen weifsen Flamme. Alkoholische Ammoniaklösung zersetzt sie nicht, wohl aber alkoholische Natronhydratlösung. Erhitzt man die Flüssigkeit etwas über ihren Siedepunkt hinaus, so bräunt und zersetzt sie sich.

Die dem zweidrittel und dem neutralen kieselsauren Aethyloxyd entsprechenden Verbindungen des Amyloxyds konnten nicht erhalten werden (Ebelmen).

Kieselsaurer Baryt. Kieselsäure und Baryt vereinigen sich beim Glühen mit einander; wenn halb oder dreimal so viel Baryt als Kieselsäure angewandt wird, erhält man porcellanartige geschmolzene Massen. Bei doppelt so viel oder mehr Baryt als Kieselerde, ist die Masse in Salzsäure löslich. Zweidrittel-kieselsaures Kali, mit Chlorbaryumlösung versetzt, soll einen Niederschlag liefern, der gleiche Atome von Baryt und Kali enthält.

Kieselsaure Beryllerde: $Be_2O_3 . SiO_3$, kommt in farblosen undurchsichtigen Rhomboëdern als grofse Seltenheit und krystallisirt unter dem Namen Phenakit vor. Der Smaragd, Beryll, Aquamarin sind Varietäten derselben Verbindung von gleichen Aequivalenten drittel-kieselsaurer Beryll- und drittel-kieselsaurer Thonerde $Be_2O_3 . SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3$. Der Euclas ist eine Verbindung von anderem Sättigungsgrade, der Formel $2(Be_2O_3 . SiO_3) + 2 Al_2O_3 . SiO_3$ entsprechend. Er ist bis jetzt nur in Brasilien gefunden.

Kieselsaures Bleioxyd. Die Lösung von Kieselfluorblei giebt mit Ammoniak einen Niederschlag von kieselsaurem Bleioxyd. Bleioxyd schmilzt mit Kieselerde leicht zu einem gelben Glase. Mit Kalisilikat bildet es geschätzte Glassorten (s. Art. Glas, Bd. III. S. 567 und Glasur S. 598).

Kieselsaures Ceroxydul: $3 CeO . SiO_3$, gemischt mit geringen Mengen der Kieselsäureverbindungen von Lanthan, Didym, Yttererde und Kobalt, findet sich bei Riddarhyttan in Westmannland in Schweden als Cerit auf der Halde einer alten verlassenen Eisengrube in grofser Menge.

Kieselsaures Chromoxyd. Wenn Chromoxyd mit Glas zusammengeschmolzen wird, so löst es sich nicht auf, sondern macht das Glas nur trübe; chromsaures Kali schmilzt aber mit Glas zu einer durchsichtigen grünen Masse (Nasse).

Kieselsaures Eisenoxyd, neutrales: $Fe_2O_3 . 3 SiO_3$, kommt im Mineralreiche in Brasilien als Anthosiderit mit Magneteisen vor. Mit kieselsaurem Natron bildet zweidrittel-kieselsaures Eisenoxyd den in schwarzen Prismen krystallisirten Achmit $= 3 (NaO . SiO_3) + 2(Fe_2O_3 . 2 SiO_3)$; mit kieselsaurer Kalk-, Talkerde, Mangan- und Eisenoxydul die zu der Classe der Granaten zu rechnenden Mineralien. Es ist der färbende Bestandtheil in dem gewöhnlichen gelbbraunen Weinflaschenglas; mit Eisenoxydul verbunden ist es ein schwarzes, Hisingrit, Thaulit genanntes, Mineral und die Ursache der dun-

keln Färbung der Champagnerflaschen; der Hisingerit enthält neutrales Oxydul- und drittel-saures Oxydsalz mit 6 Aeq. Wasser: $FeO.SiO_3 + Fe_2O_3.SiO_3 + 6HO$ (s. Eisenbaum, Bd. II. 761).

Kieselsaures Eisenoxydul, drittel-saures: $3FeO.SiO_3$. Dies Salz bildet sich beim Frischen des Eisens und beim Schmelzen des Schwarzkupfers, häufig in grauen, metallglänzenden Krystallen sich abscheidend. Es ist leicht schmelzbar und leicht durch Säuren zersetzbar.

Das zweidrittel-saure Salz: $3FeO.2SiO_3$, kommt als Chlorophaeit in der Natur in Blasenräumen mancher Laven vor; es bildet sich auch bisweilen in den Hohöfen in krystallinisch blätteriger Gestalt, ist sehr strengflüssig, wird durch Säuren zerlegt.

Kieselsaures Kali. Die Kieselsäure und Kali verbinden sich in den mannigfachsten Verhältnissen; die Producte sind um so löslicher in Wasser und um so leichter schmelzbar, je mehr Alkali sie enthalten. Die Mischung von 3 Theilen Kieselerdepulver mit 1 Th. Kali giebt ein in Wasser fast völlig unlösliches und so schwerflüssiges Glas, dass sie sich kaum mehr bearbeiten lässt, selbst bei Anwendung von 2 Th. Quarz erhält man ein in Wasser nur theilweise lösliches Glas. Schmilzt man dagegen 1 Th. Kieselerde mit $2^3/_4$ Th. kohlensaurem Kali, so treibt die Kieselerde so viel Kohlensäure aus, dass der Sauerstoffgehalt der letzteren gleich ist dem Sauerstoffgehalt der aufgenommenen Kieselsäure. Diese Thatsache wird besonders als Argument für die Ansicht angeführt, dass das Atomgewicht des Kiesels $^1/_3$ kleiner, als hier geschehen, angenommen werden müsse. Sie ist aber nicht absolut entscheidend; denn bei der Neigung der Kieselsäure, basische Verbindungen einzugehen, und bei dem schwach sauren Charakter derselben erscheint es keineswegs unerklärlich, dass sich ein zweidrittelsaures Salz bilde. Die stattfindende Zersetzung lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken: $3(KO.CO_2) + 2SiO_3 = 3KO.2SiO_3 + 3CO_2$. Berzelius scheint dieselbe Verbindung in krystallinischen Blättchen erhalten zu haben, als er 1 Th. Quarz mit 4 Th. Kalihydrat so lange schmolz, bis alle Kieselerde aufgelöst war, dann langsam erkalten liefs und, ehe die ganze Masse erstarrte, den noch flüssigen Theil abgoss. Sie blieb an den Wänden des Tiegels in perlmutterglänzenden Schuppen haften.

Dieses zweidrittel-kieselsaure Kali zerfliefst an feuchter Luft und ist leicht löslich in Wasser. Die älteren Chemiker nannten diese Lösungen Liquor silicum, Kieselfeuchtigkeit. Dieselben lassen sich auch durch Kochen von Kieselsäure, am leichtesten des Hydrates und der eingetrockneten Kieselgallerte, schwerer aus dem geglühten Pulver oder dem gepulverten Opal, noch langsamer aus dem gepulverten Quarz mit Kalilauge im Ueberschuss erhalten. Diese Lösungen reagiren und schmecken stark alkalisch und wirken ätzend. Säuren entziehen der Kieselerde das Kali, und schlagen, wenn die Lösungen concentrirt sind, Kieselgallerte nieder; wenn sie verdünnt sind, bleibt die Kieselerde gelöst. Verdampft man solche Lösungen in der Wärme, so scheidet sich alle Kieselerde ab und ist dann nicht mehr löslich. Aus der salzsauren klaren Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak der gröfsere Theil der Kieselerde gefällt. Sättigt man nachher die Salzsäure in einem verschlossenen Gefäfse mit kohlensaurem Ammoniak, so bleibt die Kieselerde durch die Kohlensäure gelöst

und scheidet sich erst nach und nach als Gallerte ab, wenn man das Gefäfs geöffnet an der Luft stehen lässt, so dass die Kohlensäure entweichen kann.

Lässt man Kieselfeuchtigkeit an der Luft stehen, so sättigt sich das Kali allmälig mit Kohlensäure; und es bildet sich eine Gallerte, die sich immer mehr zusammenzieht, und zuletzt zu einem glasartigen Körper wird, der so hart ist, dass er Glas ritzt. Kuhlmann [1]) ist der Ansicht, dass sich Opal und Feuerstein auf diese Weise gebildet haben können; wenigstens enthalten beide etwas Kali. Die Ammoniaksalze zersetzen die Kieselfeuchtigkeit; indem sich ihre Säure mit dem Kali verbindet, wird Ammoniak frei und Kieselgallerte abgeschieden. Wird Kalk-, Baryt-, Strontianwasser, oder in Kali gelöste Thonerde zugesetzt, so fallen unlösliche Doppelsalze nieder. Ueber Fabrikation künstlicher Steine mit Kieselfeuchtigkeit, nach Kuhlmann, s. Pharmac. Centr. 1847. S. 923. Wird die Lösung von Kieselgallerte in Kalilauge mit dem halben Volumen Weingeist versetzt, so bilden sich zwei Schichten, von denen die untere alles kieselsaure Kali enthält; man verdünnt sie mit Wasser und fällt abermals durch Weingeist. Die erhaltene syrupartige Flüssigkeit enthält, nach Forchhammer's Untersuchung, Kieselerde und Kali in einem durch die Formel $3(KO.SiO_3) + KO.2SiO_3$ ausdrückbaren Verhältniss.

Wenn man 15 Th. Quarzpulver mit 10 Th. kohlensaurem Kali und 1 Th. Kohle, welche die Zersetzung der Kohlensäure und ihre Austreibung, somit die Verbindung des Kalis und der Kieselerde befördert, zusammenschmilzt, bis eine grauschwarze, basische harte Masse entstanden ist, dieselbe alsdann pulversirt und, nachdem sie einige Wochen an der Luft gelegen hat, mit kaltem Wasser abspült, wodurch nur fremde Salze, aber fast nichts von der Glasmasse gelöst wird, zuletzt das Pulver nach und nach mit ihrem fünffachen Gewicht siedenden Wassers anrührt und damit mehrere Stunden kocht, so löst sich der bei weitem gröfste Theil desselben auf. Bei hinreichender Concentration der Flüssigkeit setzt sich eine Haut darauf ab. Sie hat dann nach dem Erkalten ein specif. Gewicht von 1,24—1,25, opalisirt ein wenig, ist dickflüssig wie Zuckersyrup, schmeckt und reagirt alkalisch, wird im concentrirten Zustande von der Kohlensäure der Luft nicht zersetzt, wohl aber, wenn sie stark mit Wasser verdünnt ist. Bei dem angegebenen specif. Gewicht enthält sie etwa 28 Proc. eines kieselsauren Kalis, welches, nach Forchhammer, aus 28,4 Th. Kali auf 71,6 Kieselerde besteht und als eine Verbindung von gleichen Aequivalenten dreifach- und zweifach-kieselsauren Kalis $(KO.3SiO_3 + KO.2SiO_3)$ betrachtet werden kann. Fuchs hat diese Verbindung zuerst dargestellt und ihr unter dem Namen Wasserglas eine technische Bedeutung verschafft, indem er sie zum Ueberziehen des Leimes benutzte, welches zu den Theaterdecorationen verwendet wird, um sie gegen Feuersgefahr durch Anzünden zu schützen, wozu sie in der That treffliche Dienste leistet. Die Leinewand wird dadurch nicht unbiegsam gemacht, doch darf sie nicht gefalzt werden, da der Ueberzug sonst losblättern würde. Eine concentrirte Lösung des Wasserglases wird zu diesem Zwecke mit Kreide, weifsgebranntem Knochenpulver, oder wenn sie auf Zeuge aufgetragen werden soll, am besten mit geschlämmter Bleiglätte gemischt und aufgestrichen, dann nach dem Trocknen bemalt und sonst verziert. Die Mischung

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 41. S. 234.

mit Bleiglätte eignet sich nicht zum Ueberzug auf Holz, da sie von diesem abblättert. In neuester Zeit hat Fuchs mit Hülfe von Kaulbach dem Wasserglase eine höchst wichtige Verwendung in der Frescomalerei verschafft, und die sogenannte Stereochromie darauf begründet. Die Auswahl der anzuwendenden Farben hat viele Schwierigkeiten gehabt, die jedoch durch die bereits vollendeten Versuche als vollständig gelöst betrachtet werden müssen. Das ganze Verfahren ist jedoch noch Geheimniss. Das Wasserglas soll, soviel verlautet, zuletzt durch eine feine Spritze aufgetragen werden, und gewissermafsen einen Firniss bilden, der, einmal trocken, das Gemälde vor fast jeder äufseren schädlichen Einwirkung schützt. Frost, Nässe, Wärme, Alkohol, Kalilauge, selbst verdünnte Säuren bleiben ohne sichtbare Wirkung. Im neuen Berliner Museum sind bereits mehrere prachtvolle Gemälde in dieser Weise ausgeführt.

Die wässerige Lösung des Wasserglases trocknet zu einer farblosen, durchsichtigen, spröden Masse von muschligem, glasglänzendem Bruche, welche etwas weicher als Glas ist; nach gutem Austrocknen enthält sie auf 26 Th. Kali 62 Th. Kieselsäure und 12 Th. Wasser. Sie ist an der Luft beständig, nimmt keine Kohlensäure daraus auf und lässt nur, wenn sie fremde Salze enthält, diese auswittern, dieselben können jedoch leicht, wie oben angegeben, vor der Lösung des Wasserglases durch kaltes Wasser entfernt werden. In der Hitze bläht sie sich unter Wasserverlust auf und schmilzt dann zu einem klaren, wasserfreien Glase. Wird die concentrirte Lösung des Wasserglases an der Luft stehen gelassen oder in der Wärme verdampft, so überzieht sie sich mit einer Haut, die sich jedoch beim Untertauchen in die Flüssigkeit wieder auflöst. Durch andere Agentien erleidet sie die gleichen Zersetzungen, wie die Kieselfeuchtigkeit. Phosphorsaure Thonerde, kohlensaures, phosphorsaures, schwefelsaures Bleioxyd geben damit eine weiche, an der Luft steinhart werdende Masse. Wenig Weingeist, der Lösung zugesetzt, fällt ein saures kieselsaures Kali, und nimmt einen Theil des Kalis auf. Wäscht man den Niederschlag mit mehr Alkohol von 30 Proc., bis er nicht mehr alkalisch wird, so bleibt eine Masse zurück, die, nach Forchhammer, 16,7 Kali auf 83,3 Th. Kiesel enthält, eine Zusammensetzung, der die Formel $3KO + 16SiO_3 = 2(KO . 6SiO_3) + KO . 4SiO_3$ entspricht. Kocht man den Rückstand mit Wasser aus, so wird Kali aufgelöst und eine der Formel $KO . 12SiO_3 + 9$ aq. entsprechende Verbindung bleibt zurück, welche beim Trocknen ihren Wassergehalt verliert.

Schon in dem Art. Kieselsäure ist angeführt worden, dass kohlensaure Kalilösung Kieselerdehydrat oder nicht zu stark geglühte Kieselerde beim Kochen auflöst, beim Erkalten aber als opalisirende Gallerte zum grofsen Theil wieder absetzt. Forchhammer hat gefunden, dass diese, vollständig mit Wasser ausgewaschen, stets 5,05 Proc. Kali und, an der Luft getrocknet, auch 15,4 Proc. Wasser auf 94 Proc. Kieselsäure zurückhält. Diese Verbindung würde demnach der Formel $KO . 16SiO_3 + 16$ aq. entsprechen.

Die verschiedenen Sättigungsgrade des kieselsauren Kalis verbinden sich in mannigfachen Verhältnissen mit anderen, namentlich den kieselsauren Thonerdeverbindungen zu Doppelsalzen (s. ferner Glas Bd. III. S. 516.

Kieselsaurer Kalk. Beim heftigsten Weifsglühen schmelzen

100 Th. Marmor, welche 56 Th. Kalk enthalten mit 30 Th. Kieselerde versetzt, nicht zusammen; wenn aber etwas weniger Kalk angewendet wird, so erhält man eine geschmolzene Masse, welche, sowie man sie aus dem Tiegel nimmt, ohne Gewichtsveränderung sogleich zerfällt und 58,7 Kalk auf 41,1 Kieselerde, nach Sefström, enthält.

Ein der Formel: $3\,CaO\,.\,2\,SiO_3$ entsprechend zusammengesetztes Mineral ist der Tafelspath; man erhält eine ähnlich zusammengesetzte Masse, wenn man 3 Th. Quarz mit 5 Th. Marmor im Essenfeuer zusammenschmilzt. Dieselbe ist blaugrau, schwach durchscheinend, dem Chalcedon ähnlich sehend, von 2,86 specif. Gew. und krystallinisch splittrigem Bruch. Eine leichter schmelzbare, im Aeufseren jener ähnliche Masse von 2,76 specif. Gew. bildet sich beim Zusammenschmelzen von 10 Th. Marmor mit 6 Th. Quarz. Ihre Zusammensetzung entspricht dem neutralen kieselsauren Kalke, $CaO\,.\,SiO_3$. 5 Th. Marmor mit 6 Th. Quarz schmelzen im Essenfeuer nicht mehr vollständig zusammen; aber 5 Th. Marmor mit 9 Th. Quarz geben eine homogene, blasige perlgraue Masse.

Ein dem Tafelspath ähnlich zusammengesetzter Niederschlag wird erhalten, wenn man in Wasser, welches Kieselerdehydrat gelöst enthält, Kalkwasser giefst. Wird Kreide, Gyps, phosphorsaurer Kalk mit aufgelöstem kieselsauren Kali oder Natron übergossen, so findet Doppelzersetzung statt, und die Stücke überziehen sich mit einer harten politurfähigen Oberfläche (Kuhlmann). Eine Verbindung von neutralem und saurem kieselsauren Kalk ist der Okenit, $CaO\,.\,2\,SiO_3 + 2\,(CaO\,.\,SiO_3) + 6\,HO$. Verbunden mit 3 Aeq. neutralem borsauren Kalk und Wasser bildet dies Salz den Datholit, $CaO\,.\,2\,SiO_3 + 2\,(CaO\,.\,SiO_3) + 3\,(CaO\,.\,BO_3) + 3\,HO$, und den Bothryolit, der sich nur dadurch chemisch unterscheidet, dass er noch 3 Aeq. Wasser mehr enthält.

Der kieselsaure Kalk kommt in Verbindung mit kieselsaurem Kali in der Natur als Apophyllit: $KO\,.\,2\,SiO_3 + 8\,(CaO\,.\,SiO_3) + 16\,HO$, vor. Der Pectolith ist eine ähnliche Natronverbindung, aber in anderem Verhältniss. Der kieselsaure Kalk bildet aufserdem in Verbindung mit anderen kieselsauren Alkalien, Erden und Metalloxyden eine grofse Menge von Mineralien und ist ein Bestandtheil der meisten künstlichen Gläser (s. d.).

Kieselsaures Kobaltoxyd. Kobaltoxyd färbt Glas beim Schmelzen schön blau. Ein Gemenge von geröstetem Kobalterz mit Quarzpulver wird Zaffer genannt und dient zur Smaltebereitung, die man durch Zusammenschmelzen von Kobaltoxyd, Quarz und Potasche enthaltenden Materialien bereitet (s. Smalte).

Kieselsaures Kupferoxyd kommt sehr schön krystallisirt, aber selten, als Dioptas mit schön grüner Farbe, der Formel: $3\,CuO\,.\,2\,SiO_3 + 3\,HO$ entsprechend, vor. Kieselmalachit ist dasselbe Salz mit 6 Aeq. Wassergehalt, aber amorph. Lösliche Kupfersalze werden durch kieselsaures Kali vollständig gefällt. Die Glasflüsse werden durch Kupferoxyd blau gefärbt, durch Kupferoxydul schön blutroth durchsichtig. Wenn das Oxydul nicht vollständig gelöst ist, sind sie braunroth und undurchsichtig.

Kieselsaure Magnesia. Die neutrale Verbindung: $MgO\,.\,SiO_3$ kommt natürlich als Steatit und Speckstein, mit einem Aequivalent Wasser verbunden als Meerschaum vor. Künstlichen Meerschaum kann man, nach Döbereiner, erhalten durch Fällung von sehr verdünnten

Bittersalzlösungen mit neutralem kieselsauren Kali. Der Niederschlag bildet nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft eine fest zusammenhängende, leichte, schneidbare Masse. Der von seinem Hydratwasser durch gelindes Erwärmen befreite Meerschaum nimmt unter Erwärmung das Wasser beim Befeuchten wieder auf, auch zieht er es rasch aus der Luft wieder an. War er geglüht, so findet dies nicht statt.

Die zweidrittel-kieselsaure Magnesia ($3MgO . 2SiO_3$) ist als Picrosmin und die drittel-kieselsaure ($3MgO . SiO_3$) als Olivin, Chrysolith bekannt. Eine noch basischere Verbindung ist der Serpentin, $2(3MgO . 2SiO_3) + 3(MgO . 2HO)$. Chondrit wird eine Verbindung von basisch kieselsaurer Magnesia mit Fluormagnesium genannt, $3(3MgO . SiO_3) + 2MgF$.

Kieselsaure Kalk-Magnesia. Die nach der Formel: $3CaO . 2SiO_3 + 3MgO . 2SiO_3$, zusammengesetzten, sehr häufigen und wichtigen Mineralien werden Pyroxen oder Augit genannt. Den Analysen der Amphibol oder Hornblende benannten Mineralien entspricht am besten die Formel: $CaO . SiO_3 + 3MgO . 2SiO_3$. Man findet den Augit sehr häufig schön krystallisirt als Kunstproduct in der Hohofenschlacke, in welcher der gröfste Theil der Magnesia durch Eisenoxydul ersetzt ist. Dieses pflegt überhaupt in fast allen genannten kieselsauren Magnesiaverbindungen einen Theil jener Basis zu vertreten. Wird Hornblende geschmolzen, so krystallisirt sie beim Erkalten in der Form von Augit. G. Rose hat es dadurch wahrscheinlich zu machen gesucht, dass der Unterschied im Kieselerdegehalt, welcher indess bei den reineren analysirten Sorten nie mehr als $1/_5$ der ganzen Menge beträgt von einer Einmengung von Kieselerde und von Fluorcalcium, welches immer vorhanden ist, herrühre. In manchen Abänderungen scheint Thonerde theilweise die Kieselsäure zu ersetzen.

Kieselsaures Manganoxydul. Zwei verschiedene Sättigungsgrade sind unter dem Namen schwarzer ($3MgO . SiO_3 + 3HO$) und rother Mangankiesel ($3MnO . 2SiO_3$) bekannt, aber selten krystallisirt gefunden. Kieselsaure Beryllerde-Manganoxydul ist der Helvin und kieselsaure Thonerde-Manganoxydul das Karpholit genannte Mineral.

Kieselsaures Natron. 6 Th. Kieselerde mit 11 Th. entwässertem, kohlensaurem Natron geschmolzen, vereinigen sish unter Entbindung von Kohlensäure zu einem Glase, welches eine der kalihaltigen sogenannten Kieselfeuchtigkeit entsprechende Lösung giebt. Löst man in kaustischer Natronlauge soviel Kieselsäure auf, als Natriumoxyd darin enthalten ist, und concentrirt die Lösung, so schiefsen nach einigen Tagen Krystallrinden an, welche zum Theil aus schiefen rhombischen, zum Theil aus rectangulären Säulen, durch die Flächen des Rhombenoctaëders zugespitzt, bestehen. Erstere sind zweidrittel-kieselsaures Salz mit 27 Aeq., letztere mit 18 Aeq. Wassergehalt ($3NaO . 2SiO_3 + 27$ aq. und $3NaO . 2SiO_3 + 18$ aq., Fritzsche). Nach Hermann krystallisirt häufig aus der Mutterlauge von künstlicher Soda dasselbe Salz mit 24 Aeq. Wasser in weifsen luftbeständigen Rhomboëdern. Diese Salze verwittern neben Schwefelsäure unter der Glocke vollständig, schmelzen schon bei 40° zu einem erst nach einigen Tagen wieder erstarrenden Syrup, verlieren beim Erhitzen ihr Wasser, blähen sich auf und geben eine weifse, in der Hitze der Weingeistlampe nicht schmelzende Masse.

Schmilzt man 1 Th. Quarzpulver mit 2 Th. krystallisirtem Natron, so erhält man ein dem Kaliwasserglas ähnliches, in seinen concentrirten

Lösungen leichter flüssiges Glas, welches 2 Aeq. Natron auf 3 Aeq. Kiesel enthält (15 Quarz, 5 Potasche, 4 trockene Soda, geben eine viel leichter schmelzbare Masse von gleichen Eigenschaften).

10 Th. Quarz mit 4 Th. Natronhydrat zusammengeschmolzen, liefern bei rascher Abkühlung ein durchsichtiges, bei langsamem Erkalten ein bräunliches, mit krystallinischen Punkten erfülltes Glas (Dumas).

Doppelt-kieselsaures Natron: $NaO . 2 SiO_3$, erhält man durch Zusammenschmelzen von 3 Th. Kieselerde mit 2 Th. trockener Soda im Platintiegel. Das gepulverte Glas wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, darauf in heifsem Wasser geglüht, mit 30 Proc. absolutem Weingeist versetzt, der entstehende weifse Niederschlag nochmals in Wasser gelöst und durch Weingeist gefällt. Der Niederschlag trocknet zu einem durchsichtigen, Wasser enthaltenden Firniss. Diese Sättigungsstufe soll, nach Forchhammer, auch in dem Wasser des Geisirs enthalten seyn. Nach Mitscherlich schmilzt 1 Aeq. Natron mit 6 Aeq. Kieselsäure im Gebläsefeuer noch zusammen, mit 10 Aeq. Kieselsäure sintert es aber kaum mehr.

Wird kochende Natronlauge mit Kieselgallerte so lange gekocht, bis sie nichts mehr aufzulösen vermag, so entsteht eine zähe Masse, die bei 117° getrocknet zu einem blassgelben, durchsichtigen Glase wird, dessen Zusammensetzung der Formel: $3 NaO . 8 SiO_3 + 36 aq.$, oder: $2 (NaO . 3 SiO_3) + NaO . 2 SiO_3 + 36 aq.$, entspricht. Sie zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und löst sich in Wasser sehr langsam auf. Beim Glühen verliert sie alles Wasser und nimmt dann keine Feuchtigkeit wieder auf.

Kochende kohlensaure Natronlauge löst Kieselgallerte und nicht zu stark geglühte Kieselerde, ohne Kohlensäureentwickelung, in beträchtlicher Menge auf, und setzt beim Erkalten einen grofsen Theil der Kieselerde wieder ab, welcher selbst durch anhaltendes Waschen mit heifsem Wasser nicht alles Natron entzogen werden kann. Nach Forchhammer halten 24 Aeq. Kieselsäure 1 Aeq. Natron zurück.

Das kieselsaure Natron liefert mit den kieselsauren Verbindungen der übrigen Metalloxyde viele in der Natur vorkommende Doppelverbindungen, und macht einen der wichtigsten Bestandtheile vieler Glassorten aus (s. Glas. Bd. III.).

Kieselsaures Nickeloxyd. Nickeloxyd färbt kalihaltige Glasflüsse braunroth, natronhaltige hyacinthroth.

Kieselsaurer Strontian. Gleiche Theile von Strontian und Kieselsäure schmelzen zu einem bernsteinfarbenen Glase zusammen; mit 3 Th. Strontian bildet sich eine harte, graue, zusammenhängende, klingende, wenig in Wasser, leicht in Salzsäure lösliche Masse. Kohlensaurer Strontian, mit Wasserglaslösung in Berührung, verwandelt sich in wasserhaltigen, sehr harten kieselsauren Strontian. Eine Verbindung von Kieselerde, Strontian und Kali erhält man durch Fällung von Wasserglas mit Strontianwasser.

Kieselsaure Thonerde macht einen Hauptbestandtheil der Erdoberfläche aus, unter dem Namen Thon einen wesentlichen Bestandtheil fast aller guten Ackerboden bildend. Der Thon ist im Wesentlichen kieselsaure Thonerde, entstanden durch die Zersetzung kieselsaurer Doppelverbindungen, deren eine grofse Zahl von den verschiedensten Sättigungsgraden mit den Oxyden der Alkalien und alkalischen Erden die gröfste Masse der bekannten Gesteine bildet. Es sind daher in dem Thon sehr häufig noch Reste dieser Mineralien eingemengt, aufserdem

Kieselerde, die bei der Zersetzung und Auflösung der kieselsauren Alkalien und alkalisohen Erden abgeschieden wurde und zurückblieb. Mechanische Beimengungen von Quarz, von kohlensaurem Kalk und Eisen, sowie von Eisenoxyd, kommen darin am häufigsten vor. Der Natur der Entstehung gemäfs ist die Zusammensetzung der Thonarten, als Ueberreste theilweiser Lösung der verschiedenartigst zusammengesetzten Mineralien sehr wechselnd. Man findet jedoch in vielen Thonarten das Verhältniss der Kieselerde zu dem der Thonerde nahezu wie 4 : 5. Dies würde einem Gehalt von 3 Aeq. Thonerde auf 4 Aeq. Kieselerde entsprechen. Wollte man dafür rationelle Formeln aufstellen, so müsste wohl in den meisten Fällen erforscht werden, aus welchen Mineralien der Thon entstanden ist, da vermuthlich die kieselsaure Thonerde dieselbe Zusammensetzung beibehält, welche sie in dem ursprünglichen Doppelsalze hat und nur mit der aus dem Alkalisalze abgeschiedenen Kieselerde gemengt ist, was sich jedoch nicht nachweisen lässt. Formeln: wie $3(Al_2O_3 . SiO_3) + SiO_3 + 6 HO$ oder $5(Al_2O_3 . SiO_3) + Al_2O_3 . 3 SiO_3 + 12 HO$, mögen für manche Fälle richtig seyn, für andere nicht. Schon hierdurch mag, abgesehen von den beigemengten Stoffen, eine wesentliche Verschiedenheit der Thonarten bedingt sein. Der feuerfeste Thon von Stourbridge in England ist, nach Sefström, die neutrale Verbindung $Al_2O_3 . 3 SiO_3$; andere Thonarten nähern sich in ihrer Zusammensetzung den Formeln $Al_2O_3 . 2 SiO_3$ und $Al_2O_3 . SiO_3$; der Wassergehalt ist übrigens auch sehr wechselnd, bald in seinem Sauerstoffgehalt den der Thonerde erreichend, bald $1\frac{1}{2}$ oder gar doppelt so viel, bald aber auch nur halb soviel betragend. — Reine kieselsaure Thonerde in allen Sättigungsgraden ist im Gebläsefeuer unschmelzbar, erst ein Gehalt an stärkeren Basen macht sie schmelzbar. Weiteres über diese Verbindungen s. Porcellan und Thon.

Disthen, Cyanit, Andalusit, Sillimanit, Chiastolith sind sämmtlich krystallisirte oder krystallinische kieselsaure Thonerde, nach der Formel $3 Al_2O_3 . 2 SiO_3 = 2(Al_2O_3 . SiO_3) + Al_2O_3$ zusammengesetzt. Sie sind aufserordentlich hart und durch chemische Reagentien, selbst schmelzende Alkalien schwer angreifbar.

Der Topas ist eine Verbindung von Fluoraluminium mit kieselsaurer Thonerde: $2 Al_2F_3 + 5(Al_2O_3 . SiO_3)$, der Pyknit hat eine ähnliche Zusammensetzung und enthält nur 1 Aeq. Thonerde weniger. Besonders häufig sind Doppelverbindungen der kieselsauren Thonerde mit anderen kieselsauren Basen; die verbreitetste mögte wohl der Kalifeldspath ($KO . SiO_3 + Al_2O_3 . 3 SiO_3$) seyn. Der Natronfeldspath oder Albit enthält an der Stelle des Kalis Natron; Amphigen oder Leucit enthält Kali und Thonerde, in demselben Verhältniss aber weniger Kieselsäure $= 3 KO . 2 SiO_3 + 3 Al_2O_3 . 2 SiO_3$. Er ist unschmelzbar und für Säuren wie Alkalilösungen gleich unangreifbar.

Kieselsaures Kali fällt aus einer gesättigten Lösung von Thonerde in Kali eine ähnliche Verbindung, die jedoch, da sie nicht geglüht worden, leicht durch stärkere Säuren zersetzt wird. — Werden Kali, Thonerde und Kieselerde zusammengeschmolzen, und der Ueberschuss des ersteren durch Wasser ausgezogen, so erhält man einen der Formel $3 KO . SiO_3 + 3 Al_2O_3 . SiO_3$ entsprechend zusammengesetzten Rückstand. Dieselbe Verbindung kommt als Eläolith in der Natur vor; sie ist schmelzbar und wird durch Säuren zersetzt.

Aufser diesen und den denselben entsprechenden Verbindungen der

übrigen Alkalien und alkalischen Erden giebt es noch eine überaus grofse Zahl von Doppelsalzen der genannten Basen, worin diese sich in anderen Verhältnissen zu der Thonerde und zu der Kieselerde finden; zum Theil geht Wasser mit in manche der Verbindungen ein, zum Theil auch finden sich Chlor und Fluormetalle, borsaure, kohlensaure, schwefelsaure Salze damit verbunden. So enthalten die Zeolithe Wasser, der Nosean schwefelsaures Salz neben kieselsaurem Natron und Thonerde, die Turmaline borsaures Salz, der Cancrinit kohlensauren Kalk, der Nosean Chlormetall, der Hauyn und Ultramarin Chlor und Schwefelmetall.

Kieselsaure Thorerde. Die Thorerde ist in dem Thorit, neben einer grofsen Anzahl anderer Basen: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Thonerde, Blei-, Eisen-, Mangan-, Uran- und Zinnoxyd, an Kieselsäure gebunden vorhanden.

Kieselsaures Vanadiumoxyd ist ein grauer Niederschlag, der an der Luft erst braun, dann grün wird. Man erhält eine aus gleichen Aequivalenten Kieselsäure, Phosphorsäure und Vanadsäure bestehende Verbindung, wenn man die Lösungen der Natronsalze der drei Säuren in Salpetersäure zu einem Brei abdampft, und diesen mit eiskaltem Wasser abwäscht und auspresst. Die Verbindung verliert beim Erhitzen für jedes Aequivalent der vorhandenen Säuren 1 Aeq., also im Ganzen 3 Aeq. Wasser ($SiO_3 + VO_3 + PO_5 + 3HO$). Kieselerdehaltige Vanadsäure soll auch in Schwefel- und Salzsäure, ohne Abscheidung von Kieselsäure, völlig löslich seyn.

Kieselsaure Yttererde findet sich im Orthit und Gadolinit neben Ceroxydul und Eisenoxydul.

Kieselsaures Zinkoxyd: $2(3ZnO \cdot SiO_3) + 3HO$, kommt unter dem Namen Zinkglas in der Natur vor und ist ausgezeichnet durch die elektrische Polarität, welche durch Erwärmung daran hervorgebracht wird. Es verliert in der Hitze sein Wasser und wird milchweifs ohne zu zerfallen. Bei dem Auflösen von Zink, in Berührung mit Eisen, in kieselerdehaltender Kalilauge scheiden sich weifse Flocken von wasserhaltigem kieselsauren Zinkoxydkali ab.

Kieselsaure Zirconerde: $Zr_2O_3 \cdot SiO_3$, ist die unter dem Namen Zircon und, wenn sie durchsichtig ist, Hyacinth bekannte Verbindung. Sie ist in Säuren, selbst Flusssäure unlöslich. Am besten wird sie durch heftiges Glühen mit kohlensaurem Natron zersetzt. Die kieselsaure Verbindung der Zirconerde mit Natron, Eisen- und Manganoxydul, welche Eudialyt heifst, ist durch Säuren leicht zersetzbar. 1 Th. Zircon schmilzt mit $2\frac{1}{2}$ Th. Bleioxyd zu einer durchsichtigen, fettglänzenden, glasartigen Masse, die Gummigutt ähnlich sieht; 2 Th. Zircon mit ebensoviel Bleioxyd giebt in der Hitze eine teigartige, gelbem Wachs ähnlich erstarrende Masse. Beide sind durch Salpetersäure leicht zersetzbar. *V.*

Kieselschiefer (Lydischer Stein, Lydit, wegen seines Vorkommens in Lydien, woher ihn die Alten holten) ist ein schiefriger Quarz oder Hornstein, welcher besonders häufig in der Grauwackengruppe auftritt. Die zu Schleifsteinen anwendbaren Arten desselben werden vorzugsweise Lydit genannt. *Th. S.*

Kieselseife, Sandseife, Bimsteinseife. Unter diesen Namen sind mit feinem Sand, Bimstein und dergleichen Stoffen von verschiedener Feinheit des Pulvers gemengte Seifenmassen in den Handel ge-

bracht. Man bereitet sie, indem man geschabte harte Seife, in möglichst wenig Wasser aufgelöst, und 2½—3 Mal das Gewicht der Seife an feinem Sand oder Bimsteinpulver, von dem man jedoch das Staubartige abgeschlämmt hat, heifs incorporirt. Dem durch Erkalten und Austrocknen hart gewordenen Product pflegt durch Abdrehen die Kugelgestalt ertheilt zu werden (Karmarsch). *V.*

Kieselsinter, Kieseltuff, Kieselguhr. Mit diesen Namen bezeichnet man die wesentlich aus Kieselerde bestehenden Absätze gewisser Quellen, Grubenwässer u. s. w. Kieselsinter pflegt man vorzugsweise die dichtesten (specifisch schwersten), Kieseltuffe die mehr porösen, und Kieselguhr die leicht zerreiblichen Concretionen dieser Art zu nennen. Alle auf diese Weise abgesetzte Kieselerde ist wasserhaltig, und befindet sich, wenigstens zum Theil, in einem Zustande, in welchem sie durch erhitzte Kalilauge gelöst wird. Ihr Gehalt an chemisch gebundenem Wasser, so wie auch an anderen Bestandtheilen ist bedeutenden Abweichungen unterworfen, wie folgende Analysen zeigen.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kieselerde	93,25	94,01	84,43	87,20	72,00
Wasser	3,00	4,10	7,88	10,00	21,00
Thonerde	2,00	1,70	3,07	2,00	2,50
Eisenoxyd	1,25	—	1,91	—	2,50
Talkerde	—	—	1,06	—	—
Kalkerde	—	—	0,70	0,80 (Kalkerde + Kali)	—
Kali	—	—	0,92 (Kali + Natron)		—
Natron	—	—		—	—
	99,50	99,81	99,97	100,00	98,00

1) Kieselsinter von Kohren in Sachsen, nach Zellner [1]).

2) Kieselsinter, welcher sich aus dem Wasser des Geisers auf Island absetzt, nach Kersten [2]).

3) Derselbe, nach Forchhammer [3]).

4) Kieselguhr von Pontgibaud im Departement Puy de Dôme, nach Fournet [4]).

5) Kieselguhr von Isle de France, nach Klaproth [5]).

Nach Ehrenberg [6]) bestehen manche Kieselguhren grofsentheils aus den verkieselten Panzern abgestorbener Infusorien (Baccillarien). — Die meisten der Quellen, welche Kieselerde absetzen, gehören zu den Thermen und enthalten mehr oder weniger freie Kohlensäure.

Th. S.

Kieselspath. Veralteter Name für Albit (s. Feldspath).

Kieselsulfid, Schwefelsilicium: SiS_3, erhält man durch Erhitzen von Kiesel in Schwefelgas bis zum Weifsglühen, worauf er sich entzündet und mit rothem Feuer brennt, jedoch bleibt wie bei der Verbrennung im Sauerstoff leicht unveränderter Kiesel durch den sich bil-

[1]) Schweigg. Journ. XIII. S. 328.
[2]) Ebendas. LXVI, S. 27.
[3]) Annalen der Physik, XXXV, S. 331.
[4]) v. Leonh. Jahrb. 1832, S. 423.
[5]) Beiträge, V, S. 112.
[6]) Annalen der Physik, XXXVIII, S. 214.

denden, ihn umhüllenden Schwefelkiesel vor der weiteren Einwirkung geschützt. Das Kieselsulfid, welches man ebenfalls bei der Behandlung von Chlorsilicium mit Schwefelwasserstoff (Pierre; s. Kieselchlorid) als Rückstand erhält, bildet eine weiſse erdige Masse, welche beim Glühen an der Luft nur langsam unter Bildung von Kieselerde und schwefliger Säure zerlegt wird. Wasser zersetzt es rasch, indem aller Schwefel als Schwefelwasserstoff entweicht und Kieselerde in dem leicht löslichen Zustande im Wasser zurückbleibt. Das Schwefelsilicium muss also der Kieselerde proportional zusammengesetzt seyn. Nimmt man sehr wenig Wasser, so gelatinirt die ganze Masse, und lässt bei langsamem Eintrocknen einen durchsichtigen, rissigen Rückstand. An feuchter Luft wird es allmälig auf die gleiche Weise zersetzt. Es soll mit Schwefelkalium verbindbar seyn (Berzelius). *V.*

Kieseltuff s. Kieselsinter.

Kieselzinkerz s. Galmei.

Kiesstein syn. mit Gravidin.

Kilbrickenit s. Jamesonit.

Killenit. Ein mit dem Spodumen (s. d.) von Killiney in Irland vorkommendes, diesem wahrscheinlich verwandtes Mineral, dessen chemische Zusammensetzung bisher bloſs nach einer unvollständigen Analyse von Barker [1]) bekannt ist. *Th. S.*

Kindspech s. Meconium.

Kino. Unter diesem Namen kommen im Handel vier verschiedene Droguen vor, welche sämmtlich dem Catechu sehr ähnlich sind und darin übereinstimmen, dass sie braune, trockene Massen oder Körner darstellen, mehr oder weniger adstringirend schmecken und dass die mit Wasser bereiteten Auszüge derselben Eisenoxydsalze mit grüner Farbe niederschlagen. Man unterscheidet afrikanisches Kino, auch *Gummi Gumbiense* oder *G. Gambiae* genannt, von *Pterocarpus erinaceus* (Lam.); asiatisches Kino von *Pterocarpus Marsupium;* neuholländisches Kino von *Eucalyptus resinifera* White und endlich occidentalisches oder amerikanisches Kino von *Coccoloba uvifera* L. Nur das erste ist eigentlich officinell.

Nach Vauquelin besteht das afrikanische Kino aus 75 Th. Gerbstoff und eigenthümlichem Extractivstoff, 24 Th. rothem Schleim und 1 Th. Faserstoff. Es giebt mit kaltem Wasser eine dunkelbraunrothe Tinctur, welche sauer reagirt und Eisenoxydlösungen grün fällt, mit Leimlösung einen rothen, mit Bleizucker einen braunrothen Niederschlag erzeugt, sich überhaupt ähnlich verhält wie der mit kaltem Wasser bereitete Auszug des Catechu. Heiſses Wasser löst viel mehr davon auf. Beim Erkalten schlägt sich aus der Abkochung eine braunrothe Materie nieder. Alkohol giebt mit afrikanischem Kino eine braunrothe Tinctur, welche leicht zu einer Gallerte gerinnt. Nach Büchner's Untersuchung besteht das Kino (welche Sorte?) aus Gerbstoff, Tanningensäure (Catechusäure, Catechin. S. d. Art.), färbender Materie, wahrscheinlich aus dem Catechin durch Einfluss der Luft entstanden, und Schleim. Stenhouse fand in dem afrikanischen Kino keine Gallus-

[1]) Annal. d. min. XII, p. 272.

säure. Schwefelsäure fällte einen Gerbstoff als voluminösen, dunkelrothen Niederschlag, der bei der Destillation kaum eine Spur von flüchtigen Producten und Pyrogallussäure gab. Durch Salpetersäure wurde dasselbe ganz in Oxalsäure verwandelt.

Die Auflösung des amerikanischen Kinos wird von Schwefelsäure blassroth niedergeschlagen. Wird der Niederschlag mit Wasser gewaschen, bis das Ablaufende nicht mehr sauer schmeckt, dann in heifsem Wasser aufgelöst, so setzt er beim Erkalten Absatzmaterie ab. Die davon getrennte Auflösung, durch Barytwasser von Schwefelsäure befreit und filtrirt, giebt, im luftleeren Raume abgedampft, eine rothe, durchsichtige, gesprungene Masse, die sich schwierig in kaltem, leichter in kochendem Wasser auflöst. In Alkohol ist sie ebenfalls löslich, in Aether wenig oder gar nicht. Die Auflösung schmeckt rein zusammenziehend; diese braune Substanz hat Berzelius Kinogerbsäure genannt.

Das Kino wird in der Medicin, wie das Catechu, als zusammenziehendes Mittel angewendet. *Wp.*

Kinogerbsäure s. **Kino.**

Kirchberger Grün s. **Grün.**

Kirschgummi s. **Gummi.** Bd. II. S. 736.

Kirschlorbeeröl ist ein ätherisches Oel, welches, wenn man Kirschlorbeerblätter mit Wasser destillirt, das zuerst Uebergehende ganz milchig macht. Findet eine solche Trübung des Destillats nicht statt, so ist es nicht gehörig mit Oel imprägnirt und muss dann etweder für sich oder mit Zusatz von Kochsalz rectificirt werden. Nachdem das Oel gehörig von dem Wasser gesondert ist, stellt es eine gelbliche Flüssigkeit dar, die etwas schwerer ist als Wasser, und stark nach Blausäure und Bittermandelöl riecht. In der That scheint es auch hieraus zu bestehen, und ein etwaiger Unterschied von dem bei Destillation der bittern Mandeln gewonnenen ätherischen Oele beruht vielleicht nur auf einer quantitativen Differenz. Indess finden anderweitige Unterschiede hinsichtlich des Ursprungs dieser beiden ätherischen Oele statt. Während nämlich das Bittermandelöl in den bitteren Mandeln nicht präexistirt, sondern erst durch Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin gebildet wird, ist das Kirschlorbeeröl in den Blättern wenigstens zum Theil fertig gebildet. Dies lässt sich auf verschiedene Weise darthun. Werden nämlich frische Kirschlorbeerblätter im Wasserbade für sich erhitzt, so erhält man ein stark blausäurehaltiges Destillat; werden sie mit Aether ausgezogen und lässt man von dem Auszuge den Aether an freier Luft verdunsten, so bleibt ein stark nach Bittermandelöl riechender und schmeckender Rückstand, dessen Lösung in Wasser, nach Zusatz von Kali, Eisenoxydulsalz und Schwefelsäure, Berlinerblau giebt; werden die Blätter getrocknet, so geht das ätherische Oel sammt der Blausäure verloren und Aether zieht nichts mehr aus, was dem Auszuge der frischen Blätter gleich käme. Das Kirschlorbeeröl wird aber anderentheils auch aus einem in den Blättern enthaltenen Körper gebildet, welcher gleichfalls in den Samen des Kirschlorbeers, ferner in den Blättern und Samen des Pfirschenbaumes, in der Rinde der Traubenkirsche und in den gewöhnlichen Kirsch- und Zwetschen-Kernen vorkommt. Es krystalli-

sirt zwar nicht wie das Amygdalin, hat aber insofern Aehnlichkeit mit demselben, dass es durch Emulsin ein mit Blausäure imprägnirtes Oel erzeugt. Man kann es deshalb amorphes Amygdalin nennen. Es findet sich, nach Lepage, wenn man frische Kirschlorbeerblätter mit Wasser destillirt hat, in dem in der Blase zurückbleibenden Decocte. Wird dasselbe mit Emulsin oder Mandelmilch versetzt, so entwickelt sich bald der Geruch nach blausäurehaltigem Bittermandelöl, und nach 24 Stunden kann man von dem Gemenge ein Wasser destilliren, welches sehr viel davon enthält. Trockene Blätter ohne Mandelemulsion mit Wasser destillirt, geben ein Product, welches zwar eine geringe Menge Blausäure, aber gar kein ätherisches Oel enthält. Ferner lässt sich dieser Körper mit Weingeist aus getrockneten Kirschlorbeerblättern ausziehen. Der nach Verdunstung des Weingeistes bleibende Rückstand riecht, mit Mandelmilch gemischt, bald nach Bittermandelöl und bei der Destillation erhält man ein stark damit beladenes Wasser. Man gewinnt kein stärkeres Destillat, wenn die frischen Blätter vor der Destillation entweder für sich oder mit Mandelemulsion eine Zeit lang macerirt werden. Nach Analogie des Vorgangs bei den bittern Mandeln hätte man ein anderes Resultat erwarten müssen. Diese Differenz scheint ihren Grund in der Schwerlöslichkeit des amorphen Amygdalins in kaltem Wasser zu haben. Wenn nämlich der Rückstand, welcher nach der Destillation in der Blase bleibt, also schon einer höheren Temperatur ausgesetzt gewesen ist, nach dem Erkalten mit Emulsinlösung versetzt wird, so kommt bald ein starker Geruch nach blausäurehaltigem Bittermandelöl zum Vorschein.

Welchen Einfluss Klima, Standort und Alter auf den Gehalt des Kirschlorbeers an ätherischem Oel und Blausäure haben, ist noch nicht genau ermittelt. Einige bekamen aus ganz jungen, kaum entfalteten Blättern ein gutes Resultat, Andere ziehen die ausgewachsenen, im Juli oder August gesammelten Blätter vor. Es ist möglich, dass das Verhältniss des präexistirenden ätherischen Oels zu dem amorphen Amygdalin nach den obigen Umständen verschieden ausfällt. *Wp.*

Kirschlorbeerwasser ist ein viel gebrauchtes pharmaceutisches Präparat, welches durch Destillation der frischen, ausgewachsenen Blätter des Kirschlorbeers (*Prunus laurocerasus*) mit Wasser gewonnen wird. Das Verhältniss der Blätter zu der darüber abzuziehenden Flüssigkeit wird von den Pharmakopöen verschieden bestimmt; einige schreiben bei der Destillation auch einen geringen Zusatz von Alkohol vor, andere nicht. Sie geschieht entweder im Dampfapparate oder über freiem Feuer, jedenfalls ist für gute Abkühlung zu sorgen. Anfangs geht das Wasser milchig getrübt über, indem sich ätherisches Oel ausscheidet, später wird das Destillat wieder klar.

Das Kirschlorbeerwasser ist eine mitunter ganz klare, ungefärbte, zuweilen aber weifslich getrübte Flüssigkeit, welche stark nach Blausäure und Bittermandelöl riecht. Sie ist im Wesentlichen eine Auflösung von Kirschlorbeeröl (s. d.) in Wasser, welche mit dem Bittermandelwasser die gröfste Aehnlichkeit hat. Von diesem unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten zu Ammoniak; während das Bittermandelwasser von Ammoniak sehr bald stark getrübt wird, tritt bei dem Kirschlorbeerwasser erst nach längerer Zeit eine geringe Trübung ein. Nach Lepage, der dies Unterscheidungszeichen verwirft, soll

Bittermandelwasser, welches durch Goldchloridlösung gelb gefärbt worden, nach einigen Stunden die gelbe Farbe verlieren, dagegen hält sie sich beim Kirschlorbeerwasser über 24 Stunden. Werden die mit Goldchlorid gefärbten Wasser zum Kochen erhitzt, so entfärben sie sich beide; beim Abdampfen entsteht ein geringer, gelber Absatz, die darüberstehende Flüssigkeit reagirt stark sauer und wird von Zinnchlorür nicht verändert. Wahrscheinlich bildet sich hierbei Cyangold und Salzsäure. Die obigen Unterschiede scheinen nur von einer quantitativen, nicht aber von einer qualitativen Verschiedenheit in den Bestandtheilen der Wässer abzuhängen.

Die Prüfung des Kirschlorbeerwassers auf den Gehalt an Blausäure geschieht wie beim Bittermandelwasser am besten mit salpetersaurem Silber. Der anfangs entstandene Niederschlag wird in Ammoniak wieder aufgelöst und dann durch allmäligen Zusatz von Salpetersäure das Cyansilber abgeschieden. Da die Vorschriften verschieden sind, so muss auch die Quantität der Blausäure darnach variiren, aber selbst wenn man nach derselben Vorschrift arbeitet, kann nicht immer eine völlige Uebereinstimmung des Products erzielt werden, weil Klima und Standort auf die Kirschlorbeerblätter ihren Einfluss üben.

Das Kirschlorbeerwasser muss in gut verschlossenen Gefäſsen im Schatten und an kühlen Orten aufbewahrt werden. Durch öftere Berührung mit der Luft verliert es allmälig seinen Gehalt an Blausäure und ätherischem Oel. Als Zersetzungsproduct findet man Ammoniak und einen gelblichen, schmierigen Absatz, dessen Natur nicht gehörig bestimmt ist. *Wp.*

Kirwanit. Nach Thomson[1]) besteht dies im basaltartigen Gesteine der Mourne-Berge, an der Nordostküste Irlands vorkommende Mineral aus:

		Sauerstoff.	
Kieselerde	40,50	21,04	
Thonerde	11,41	5,32	
Kalkerde	19,78	5,55	10,99
Eisenoxydul	23,91	5,44	
Wasser	4,35	3,86	
	99,95		

Rammelsberg[2]) leitet aus dieser Zusammensetzung die Formel

$$3\left(\begin{matrix}2\,CaO\\2\,FeO\end{matrix}\right\}SiO_3\Big) + Al_2O_3.SiO_3 + 2HO$$

ab, welche nahe mit dem Resultate der Analyse übereinstimmt, indem sie ein Sauerstoff-Verhältniss verlangt von $SiO_3 : Al_2O_3 : RO : HO = 21{,}04 : 5{,}26 : 10{,}52 : 3{,}51$. Inzwischen kann jene Zusammensetzung noch einfacher aufgefasst werden, wenn man $3\,Al_2O_3 = 2\,SiO_3$ und $3\,HO = RO$ setzt (s. Isomorphismus, polymerer), wodurch die Sauerstoff-Proportion $[SiO_3] : (RO) = 24{,}58 : 12{,}28$ gefunden wird, die mit gröſstmöglicher Schärfe der einfachen Formel $3(RO).2[SiO_3]$ entspricht. — Der Kirwanit bildet kugelförmige Massen von strahliger Zusammensetzung und dunkel olivengrüner Farbe. *Th. S.*

1) Outlines of. Min. I, S. 378.
2) Handwörterb. S. 349.

Kitte, Lutum, Ciment, Mastics, Lut. Mit diesem Namen bezeichnet man Zusammensetzungen, die im flüssigen oder meist halbflüssigen, teigartigen Zustande zwischen zwei einander genährte Körperflächen gebracht, dieselben nach ihrem Erhärten fest mit einander vereinigen. In dieser Weise umfasst das Kitten auch die Operationen des Leimens und Kleisterns in sich. Das Löthen als eine durch die angewendete höhere Temperatur unterschiedene Handthirung wird unter dem Art. Loth näher erörtert werden.

Im Allgemeinen besteht die Anforderung an einen guten Kitt darin, dass er sich vollkommen mit den Oberflächen, welche er verbinden soll, vereinigt, überall dicht an dieselben anschliefst und in sich selbst soviel Zusammenhang erlangt, dass er den trennenden Einwirkungen, welchen er ausgesetzt wird, selbst zu widerstehen vermag. Je nach den Einflüssen, denen die durch Kitt zu verbindenden Theile unterliegen und widerstehen sollen, und je nach ihrer Beschaffenheit, wird die Wahl der als Kitt zu verwendenden Materien sehr verschieden seyn müssen. Die Zahl der Vorschriften von Kitten zu den verschiedenartigen Zwecken ist gränzenlos; betrachtet man sie aber einigermafsen aufmerksam, so wird man finden, dass nur einige Classen von Kitten bestehen, dass man je nach Bedürfniss bald den einen, bald den anderen der Gemengtheile vermehren kann, dass aber hunderte von viel gerühmten Vorschriften nur in der Art der Angabe, nicht einmal der Menge der Bestandtheile nach wesentlich von einander abweichen.

Die meisten zu Kitten gebräuchlichen Mischungen lassen sich unter vier Hauptrubriken vereinigen, die man etwa bezeichnen kann:

1) Leimkitte, 2) Kalkkitte, 3) Oelkitte, 4) Harzkitte. Noch eine Reihe der bei chemischen Arbeiten gebräuchlichen Klebmittel, zum Dichten der Verbindungen der Apparate, mag man für sich zusammenstellen.

Im Allgemeinen ist bei dem Kitten darauf zu sehen, dass die zu verbindenden Flächen möglichst gut an einander passen, weil dadurch die dünne Kittlage leichter und gleichmäfsiger erhärtet und in sich selbst die genügende Zusammenhangskraft erlangt; dass die ganze Oberfläche der zu kittenden Theile von dem Kitt berührt werde, weil der Zusammenhang von der Gröfse der Berührungsfläche abhängt. Man erreicht diesen Zweck zum Theil am besten durch kräftiges Gegeneinanderpressen der Flächen, wo dieses angeht, und gewinnt dabei noch den Vortheil, dass die Theile unbeweglich gegen einander festgehalten werden, bis der Kitt, vollständig erhärtet, dies selbst übernehmen kann. Kein Kitt vermag eine feste Verbindung zu bewerkstelligen, wenn nicht die zu vereinigenden Theile bis zu seiner vollständigen Erhärtung in unveränderlicher Lage gegen einander erhalten werden.

Leimkitte.

Hierher rechnen wir diejenigen Kitte, deren wesentliches Bindemittel Gummi, Kleister oder thierischer Leim ist. Die Auflösung von arabischem oder Dextringummi wird nicht sehr häufig als Bindemittel angewendet, da sie leicht, namentlich erstere, bei vollständigem Austrocknen abspringt und von wenig Wasser schon mit Leichtigkeit gelöst wird. Mit etwas Weingeist versetzt, hält sie sich ziemlich gut, ohne zu schimmeln.

Stärkemehl, mit Wasser erhitzt, liefert den sogenannten Kleister,

der namentlich zum Zusammenfügen von Pappe und Papier und dergleichen seine häufigste Anwendung findet.

Man bereitet denselben am besten, wenn man Stärke mit kaltem Wasser zu einem nicht zu dicken Brei in einem Mörser so lange anreibt, bis keine Klümpchen mehr vorhanden sind, und dann aus einem anderen Gefäfse siedendes Wasser in einem dünnen Strahle so lange unter raschem Rühren zulaufen lässt, bis die Kleisterbildung beginnt, was man an dem Durchsichtigwerden bemerkt, dann aber den Rest des erforderlichen siedenden Wassers rasch zugiefst. Dies Verfahren eignet sich besonders zur Bereitung gröfserer Mengen von Kitt, bei kleineren Mengen muss die Masse unter fleifsigem Rühren noch bis nahe zum Kochen erwärmt werden, weil sonst, in Folge zu grofser Abkühlung durch die Gefäfswände, die zur Kleisterbildung nöthige Temperatur nicht erreicht wird. Langes Kochen ist schädlich und liefert einen Kleister, welcher leicht abspringt. Bindender, als der aus Stärke bereitete, aber nicht so weifs, sondern grau bis graubraun, ist der aus Roggenmehl gewonnene Kleister, wovon der Klebergehalt die Ursache ist. Setzt man höchstens halb so viel dicken Terpenthin zu, als man Stärke angewandt hat, und vertheilt denselben sorgfältig durch fleifsiges Rühren, so lange das Gemisch heifs ist, so wird der Kleister der Feuchtigkeit besser widerstehend, und springt nicht so leicht ab; er darf aber dann nicht zu dünn gekocht seyn. Zum Aufkleben, z. B. von neuen Tapeten auf alte geglättete, welche man nicht wegnehmen will, ist dieser Zusatz zu Roggenkleister sehr zu empfehlen. Auch Anrühren des Mehls oder der Stärke mit dünnem siedenden Leimwasser vermehrt die Bindekraft, wenn mit warmem Kleister in warmen Räumen gearbeitet wird. Zusatz von Wachs zum Kleister ist von wenig Nutzen. Zusatz von Alaunlösung verhindert das rasche Verderben, namentlich im Sommer.

Der sogenannte Tischlerleim, der gewöhnlich zur Zusammenfügung von Holz benutzt wird, aber auch als Bindemittel für eine Masse von eigentlichen Kitten dient, wird am besten dadurch bereitet, dass man ihn etwa 12 Stunden in kaltem Wasser einweicht und aufquellen lässt; er nimmt dabei, wenn er gut ist, gerade so viel Wasser auf, dass, wenn man die weichen, zitternden Gallertstücke nachher im Wasserbade erhitzt, eine bei dieser Temperatur syrupdicke, etwas Faden ziehende Flüssigkeit erhalten wird. Man sollte ihn nie stärker als zum Kochpunkt des Wassers, und deshalb stets auf dem Wasserbade erwärmen, da er durch Kochen sehr an bindender Kraft verliert. Der Leim darf nie von zu starker Consistenz angewendet werden, weil er sonst in dem Augenblick, wo man ihn aufträgt, sogleich gallertartig erstarrt und keine innige Verbindung mit den zu vereinigenden Oberflächen eingeht, die man allerdings, wo es nur irgend möglich ist, stets bis zu etwa 50^0 erwärmen soll, jedenfalls nie ganz kalt durch Leim zu vereinigen versuchen darf. Zu dünner Leim ist ebenfalls nicht zu empfehlen, da er beim Austrocknen keine ununterbrochene Ausfüllung der jederzeit möglichst gering zu erhaltenden Zwischenräume zu bewirken vermag. Soll Holz auf den Querschnitten der Faser, wie man sagt, »auf Hirn«, zusammengeleimt werden, so gelingt dies mit Sicherheit nur dann, wenn zwischen beide Flächen ein möglichst dünnes Gewebe, Mousselin oder dergl., im Nothfall feines Löschpapier, Seidenpapier, gelegt wird. Der Grund liegt darin, dass der Leim sich in die geöffneten Poren des Holzes einzieht und die Berührungs-

flächen nicht überall ausfüllt, was durch das sich mit Leim vollsaugende Gewebe verhindert wird. Den am festesten verbindenden Leim erhält man durch Aufweichen von recht gut geklopfter Hausenblase, die man in Wasser über Nacht einweicht und dann im Wasserbade etwa $1/2$ bis 1 Stunde erwärmt. Ist es erforderlich, möglichst viel Hausenblase zu lösen, muss der Leim sehr dickflüssig seyn, so kann man die aufgequollene Hausenblase mit sechsgrädigem Branntwein kochen, der mehr und leichter von derselben auflöst, als Wasser. Will man einen Leim darstellen, der kalt angewendet werden kann, so muss man den 6 Stunden in Wasser geweichten Leim im Wasserbade zergehen lassen, und mit seinem gleichen Volumen eines Gemisches aus 4 Th. gewöhnlichem Essig und 1 Th. Alkohol versetzen; seine bindende Kraft ist jedoch geringer, als die des nur in heifsem Wasser gelösten Leims.

Der sogenannte Mundleim wird erhalten, wenn man gewöhnlichen guten Leim in möglichst wenig Wasser auf dem Wasserbade zergehen lässt, dann eben so viel gepulverten Zucker hineinrührt, die Masse auf eine glatte, ganz schwach mit Oel bestrichene und wieder abgewischte Platte giefst, und im Schatten trocknet. Der Zusatz von Zucker bewirkt seine gröfsere Löslichkeit in Wasser. Schon beim Befeuchten mit der Zunge löst sich soviel, dass man Papier damit an den Rändern auf Holz kleben kann, wie dies bei dem Aufziehen desselben auf Zeichnenbretter zu geschehen pflegt.

Soll Leim nach dem Trocknen einige Zähigkeit behalten und für Feuchtigkeit weniger empfindlich seyn, so rührt man in der Hitze dicken Terpenthin, etwa $1/8$—$1/6$ des Volumens der concentrirten Leimlösung, sorgfältig mit dem zergangenen Leim zusammen. Man kann damit Glas auf Holz oder Metall kitten. Einen dem Wasser sehr widerstehenden Leim erhält man, wenn 2 Theile Leim in wenig Wasser gelöst und mit 1 Th. starkem, mit Bleiglätte gekochtem Leinölfirniss in der Hitze zusammengerührt werden. Er bedarf aber wenigstens 48 Stunden zum Trocknen. Leimt man damit die Fugen der Dauben von Wassergefäfsen vor dem Anziehen der Reifen zusammen, so sind diese dem Leckwerden durch Trocknen sehr wenig ausgesetzt. — Der sogenannte Diamantleim zum Kitten von Glas, Porcellan und dergleichen, wird erhalten, wenn man 4 Th. Hausenblase in schwachem Spiritus aufquellen lässt, und darin durch Erwärmen löst, darauf $1/2$ Th. Ammoniak-Gummi und $1/2$ Th. Galbanum-Gummi gepulvert der Lösung incorporirt, und 2 Th. in möglichst wenig starkem Spiritus gelösten Mastix zusetzt. Auf Metall hält dieser Kitt weniger gut. Die zu kittenden Gegenstände müssen etwas erwärmt seyn. Er kann in einem mit Kork verschlossenen Gefäfse aufbewahrt und vor der Anwendung durch Eintauchen desselben in siedendes Wasser erwärmt und flüssig gemacht werden.

Ein sehr billiger Kitt, von Kühle angegeben, wird zu ähnlichem Zweck von dem preufsischen Gewerbeverein sehr empfohlen. Vier Loth Stärke mit 6 Loth geschlämmter Kreide werden mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Kornbranntwein und Wasser zu einem dicken Brei angerührt; ferner lässt man 2 Loth besten Leim in dem nöthigen Wasser zergehen, rührt in die heifse Lösung 2 Loth dicken Terpenthin, und setzt so viel Wasser und Kornbranntwein zu, dass dieselben nebst dem auf die Stärke gegebenen Gemische 24 Loth betragen. Die heifse Mischung wird nun mit dem Brei zusammengerührt.

Dieser Leim wird kalt angewendet. Lässt man die Kreide weg und nimmt statt dessen doppelt soviel Stärke, als vorher, so erhält man einen für Galanterie- und Lederarbeiten, sowie für Polsterungen etc. sehr anwendbaren Leim, der Seidentaffet nicht durchdringt.

Will man mit Leim Risse und Spalten ausfüllen, so müssen demselben pulverförmige Substanzen, Kreide, Ziegelmehl, zerfallener Kalk, Sägespähne, zugesetzt werden, wobei das Vermischen mit Leinölfrniss oder nur Terpenthin meist sehr zweckmäfsig ist.

Kalkkitte.

Gelöschter und mit Sand gemengter Kalk, welcher, wie bekannt, als Mörtel der Maurer dient, erhärtet und verbindet die einzelnen Steine, indem er zu basisch kohlensaurem Kalke wird, durch Anziehen von Kohlensäure aus der Luft. Sein Zusammenhang ist gering und er widersteht der Einwirkung von Wasser nicht; der sogenannte hydraulische Kalk dagegen erhält seine Festigkeit dadurch, dass sich kieselsaure Kalkverbindungen bilden, wie Max Pettenkofer [1]) zuletzt in einer höchst interessanten Abhandlung nachgewiesen hat, indem der Kalk auf nassem Wege die durch Brennen gebildeten kieselsauren Kali- und Natronverbindungen zerlegt. Es muss deshalb ein guter hydraulischer Kalk soviel Kali oder Natron, am besten beide zusammen, ferner Thonerde und Eisenoxyd enthalten, dass bei einer Hitze, wo eben die Kohlensäure aus dem Kalke entweicht, bereits die Zusammenschmelzung der Kieselerde mit den Alkalien und der Thonerde stattgefunden hat, ohne dass der Kalk sich dabei chemisch mit der Kieselerde verbindet. Werden die so gebrannten Steine darauf gemahlen und das Pulver mit Wasser angerührt, so bilden sie sehr feste, selbst im Wasser erhärtende Massen (s. Cäment Bd. II. S. 9. u. Art. Mörtel, hydraulischer).

Kalk, im gelöschten Znstande, bildet mit Käse, Eiweifs und Leim sehr fest werdende Massen, die häufig als Kitte Anwendung finden, und zur Vereinigung der verschiedenartigsten Körper tauglich sind.

Den Käsekitt erhält man entweder aus altem, magern Käse, von dem man die Rinde abgeschabt hat und dem man so lange mit heifsem Wasser zusammenrührt und erwärmt, bis sich eine zähe terpenthinähnliche Masse gebildet hat, indem man in einem erwärmten Mörser soviel gelöschten, zu Pulver zerfallenen Kalk hineinarbeitet, dass eine weiche, bildsame Mssse entsteht, oder man nimmt frischen, aus abgerahmter Milch erhaltenen Käse, aus dem man die Molken gut abgepresst hat, und verfährt mit dem Zusatz des Kalkes wie vorher. Der Kitt muss sogleich verwendet werden, weil er rasch erhärtet. Der Käse nimmt höchstens den vierten Theil seines Gewichtes an Kalk auf. Wenn man gröfsere Massen braucht, so kann man etwas feinen Sand oder Ziegelmehl, die man mit dem Kalk und etwas Wasser vorher zu einer Masse vereinigt, statt des reinen Kalkes anwenden. Soll der Käsekitt zwischen sehr feine Fugen gebracht werden, so ist es besser, den Käse in kohlensaurer Kalilösung aufzulösen und diese zu genügender Consistenz abzudampfen, oder frischen Käse zu feinem Pulver von doppelt-kohlensaurem Kali zu mischen. Glas und Porcellan lassen sich dadurch sehr schön kitten.

[1]) Dingler, polyt. Journ. Bd. 113. S. 354 und Baierisches Kunst- und Gewerbeblatt 1849. S. 644.

Eiweifs oder starkes Leimwasser bilden mit zerfallenem Kalke ebenfalls sehr feste Massen, die bald erhärten. Häufig wird dieser Kitt mit Blutwasser bereitet, welches durch seinen Eiweifsgehalt wirkt. Ein Gemenge von geschlagenem Blut, gelöschtem Kalk, Ziegelmehl, gestofsener Steinkohlenasche, Hammerschlag, oder Sand, dient zum Auskitten der Fugen zwischen den Steinen und dem Holzwerk von Häusern, bevor sie angestrichen werden. Das Blut darf nicht gefault seyn. Ein Gemenge von Eiweifs und starkem Leimwasser bildet den unter dem Namen Lut d'âne bekannten Kitt für zerbrochenes Porcellan und dergleichen.

Gebrannter Gyps erhärtet wie bekannt, wenn er mit Wasser angerührt wird, indem sich eine Verbindung des schwefelsauren Kalkes mit 2 Aeq. Wasser bildet. Er dient bisweilen als Kitt, besitzt aber eine sehr geringe Festigkeit. Letztere wird bedeutend erhöhet, wenn man die Stücke von gebranntem Gyps in Alaunlösung legt, dann nochmals brennt, pulvert und mit Alaunlösung anrührt. Diese Mischung erhärtet viel langsamer als gewöhnlicher Gypsbrei, wird aber steinhart. Schon das blofse Anrühren von Gyps mit Alaunwasser, auch manche andere Salzlösungen, obwohl in geringerem Grade, liefern einen besseren Kitt, als Gyps mit reinem Wasser. Leimwasser vermehrt ebenfalls die Härte und den Zusammenhang bedeutend, auch Eiweifs, mit seinem dreifachen Wasser verdünnt, ist vortheilhaft anzuwenden, wo der Kitt einer der Siedhitze des Wassers nahen Temperatur ausgesetzt wird. Zusatz von 1 Th. Eisenfeile auf 7 Th. Gyps, soll denselben viel fester machen und diese Mischung namentlich dann sehr anwendbar seyn, wenn man Eisen mit Stein verkitten will. Milch und dünner Stärkekleister werden ebenfalls benutzt, um dem Gyps als Kitt eine gröfsere Festigkeit zu geben. Auch Kuh- oder Pferdehaare, oder zerhackte Hede, werden diesen Kitten bisweilen zugesetzt, um zu bewirken, dass sie weniger leicht reifsen und springen.

Oelkitte.

Die Zahl der Vorschriften für diese Art von Kitten, die der Einwirkung von Wasser sehr vollkommen widerstehen, ist aufserordentlich grofs, und ein und dasselbe Gemenge wird mit wenig veränderten Verhältnissen immer wieder und wieder als neu empfohlen.

Leinölfirniss oder Copalfirniss können für Glas, Porcellan und dergleichen, schon an und für sich als Kitt dienen, sie erhärten aber erst nach Monaten vollständig und sind deshalb selten brauchbar. Versetzt man sie mit Bleiweifs oder, wenn es auf die Farbe nicht ankommt, mit Bleiglätte oder Mennige, so trocknen sie schneller, vollständig aber auch erst nach einigen Wochen. Sind gröfsere Massen erforderlich, so setzt man Kreide, zum schnelleren Erhärten zerfallenen Kalk, auch bisweilen etwas Zinkweifs zu. Wo grofse Mengen solchen Kittes erfordert werden, sind feines Ziegelmehl, Glaspulver, Sand, gewöhnliche Zusätze. Da die Bleipräparate die theuersten sind, so wendet man von ihnen selten mehr als $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des Firnisses an und giebt die erforderliche Consistenz durch den Zusatz der anderen genannten Pulver, die man durch langes Stofsen allmälig ganz gleichmäfsig incorporirt. Unter dem Namen Mastic-Cäment (Art. Cäment. Bd II. S. 10.) ist eine solche Mischung näher beschrieben. Mit mehr Bleiglätte versetzt, dient dieser Kitt vorzüglich zum Auskitten der Fugen von steinernen Wasserbehältern und dergleichen. Man trocknet die Steine so viel als

möglich, bestreicht die Fugen mit heifsem Leinölfirniss und drückt den erwärmten Kitt möglichst fest ein. Stephenson wendet ein Gemenge aus 2 Th. Bleiglätte, 1 Th. zerfallenem Kalk und 1 Th. feinsten Sand, welches mit heifsem Leinölfirniss tüchtig angestofsen wird, als Kitt für Dampfröhren etc. an, welcher vortrefflich dicht hält. Die Massen müssen sogleich verwendet werden. Ein Gemenge aus gleichen Theilen Bleiweifs, Braunstein und Pfeifenthon, wird ebenfalls sehr empfohlen. Nach Deville reibt man Bleiweifs mit Leinöl zu einem möglichst steifen Brei an, setzt ein dem Bleiweifs gleiches Gewicht an Gyps zu, stölst das Gemenge gut zusammen und soll es dann durch Wasser, welches man incorporirt, weicher machen, um es besser verstreichen zu können. Dieses Gemisch soll schneller erhärten, als die vorher genannten. Lamenaude[1]) hat sich eine Reihe von Compositionen patentiren lassen, deren wesentliche Bestandtheile Copalfirniss, mit viel Glätte gekochter Leinölfirniss, Terpenthinöl, Leim, Kalk und Bleiweifs in verschiedenen Verhältnissen sind, mit denen man Metall, z. B. die geprägten Buchstaben für Firmen auf polirte Flächen von Marmor, Glas, Holz, aufkitten kann. Nach Serbat erhält man einen sehr vorzüglichen Kitt, wenn 72 Th. zerriebenes schwefelsaures Blei mit 24 Th. gepulvertem Braunstein und 13 Th. Leinöl in einem kräftigen Stampfapparate mehrere Stunden gestofsen, dann einige Wochen liegen gelassen, wieder gestofsen und diese Operation noch zwei Mal wiederholt wird, wobei jedesmal noch 15 Th. Braunstein incorporirt werden. In Büchsen verpackt bleibt er weich, und erhärtet in der Wärme an der Luft bald vollkommen.

Durch Auflösen von Alaunseife in erwärmtem Leinölfirniss erhält man einen sehr leicht zu verstreichenden, vollkommen wasserdichten Steinkitt.

Den sogenannten Glaserkitt und demselben ähnliche Gemenge, wie man zum Befestigen der Fensterscheiben in die Holzrahmen benutzt, bereitet man durch Zusammenstofsen von Kreide und Leinölfirniss, bis man eine teigartige, sehr zusammenhängende, nicht bröckelnde Masse erhält. Wendet man ungekochtes Leinöl an, so erhärtet er sehr langsam, wird aber nach Jahren auch so fest, dass er oft nur dadurch gut von Glastafeln zu trennen ist, dass man ihn, mit einem Brei von zerfallenem Kalk und Potasche überstrichen, etwa 24 Stunden stehen lässt. In Blasen eingebunden, oder wenigstens in mit Oel getränkten Tüchern eingeschlagen, lässt er sich längere Zeit unverändert aufbewahren. Wickelt man ihn nur in nasse Tücher und verwahrt ihn im Keller, so muss er schon nach wenigen Tagen frisch gestofsen und geschlagen werden, wenn er nicht bröckeln soll, besonders wenn er, wie dies am besten ist, so wenig Firniss und so viel Kreide als möglich enthält.

Harzkitte.

Die Harzkitte finden eine häufige Verwendung und haben namentlich den Vorzug vor den Oelkitten, dass sie bei völliger Wasserdichtigkeit sogleich hart werden, sie müssen aber meist im erwärmten Zustande aufgestrichen werden, und leiden zum Theil an dem Fehler, dass sie keine, auch nur einigermafsen höhere Temperatur vertragen, ohne weich zu werden, oder dass sie, der Luft und Sonne ausgesetzt, allmälig so spröde werden, dass sie sich bei geringer Reibung als Pulver ab-

[1]) Dingler, polyt. Journ. Bd. 110. S. 89.

lösen. Verbindungen von Harz- und Oelkitten liefern sehr geschätzte Mischungen.

Mastix und Sandarack finden ihrer Farblosigkeit und leichten Schmelzbarkeit halber zum Kitten von Glasgegenständen bisweilen Anwendung; man zerreibt sie zu diesem Zweck mit Wasser zu feinem Pulver, trägt dieses mit dem Pinsel auf die zu kittenden Flächen und erwärmt nun bis zum Schmelzen der Harze über Kohlenfeuer, worauf man die Flächen rasch an einander drückt. Auf gleiche Weise verfährt man oft beim Kitten von Edelsteinen und Doubletten, wobei man durch Florentiner Lack, Drachenblut, Grünspan, färben kann. Man schmilzt auch wohl den Mastix vorsichtig, setzt etwas dicken Terpenthin zu und trägt heifs auf die erwärmten Flächen auf. Mastix, Gummilack, geschmolzener Bernstein, in weniger als ihrem gleichen Gewicht Schwefelkohlenstoff gelöst, sind zum Kitten viel brauchbarer als die Lösungen in Alkohol oder Terpenthinöl, da diese nicht genug Harz aufnehmen und sie beim Trocknen in sehr sprödem Zustande zurücklassen. Schellack, obwohl häufig angewandt zum Kitten, eignet sich in der That schlecht dazu, er ist in der Kälte spröde und zieht sich sehr stark zusammen. Ersteres kann man durch Zusatz von etwas Terpenthin mindern, letzteres durch Beimengen von recht feinen Pulvern, daher eignet sich gutes Siegellack oft besser zum Kitten als reiner Schellack. Zusatz von etwas Wachs neben Terpenthin ist zu empfehlen, auch eine ganz geringe Menge von Talg, am allermeisten aber einige Tropfen von Leinölfirniss, nur ist dann zu bemerken, dass der Kitt nicht mehr wie Siegellack an der Flamme erhitzt, sondern nur in Gefäfsen oder durch heifse Eisen geschmolzen werden darf. 3 Th. Schellack und $\frac{1}{3}$ Th. dicker Terpenthin, in 1 Th. Alkohol bei starker Erwärmung in einem Kolben zergehen gelassen, liefern einen ziemlich festen Kitt, der an manchen Orten zum Aufspiegeln der Geschützkugeln benutzt wird. Es müssen aber die Spiegel genau nach den Kugeln ausgedreht und beide gut erwärmt seyn. Will man Holz damit zusammenleimen, so wendet man am besten gleiche Theile Schellack und Spiritus an, und befördert das Zusammenhalten durch Dazwischenlegen von feinem Mousselin.

Im Grofsen werden die Harzkitte sehr häufig zum Auskitten von Wasserbehältern, Terassen, zur Abhaltung von Feuchtigkeit aus Mauerwerk etc., benutzt. Man verwendet dazu die billigsten Harze, weifses Harz, Galipot oder Kolophonium, dem aber seiner Sprödigkeit halber stets Terpenthin oder Leinölfirniss zugesetzt werden muss, Pech, Asphalt, indem man sie mit Sand, zerfallenem Kalk, Gyps, Ziegelmehl etc. versetzt.

8 Th. Pech oder 6 Th. Kolophon mit 1 Th. Wachs zusammen geschmolzen und mit $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Th. Gypspulver gemengt, ist ein gewöhnlicher Steinkitt.

8 Th. Kolophon, 1 Th. Wachs, 1 Th. Terpenthin, liefern etwas zähere Gemenge. Zusatz von 1 Th. Talg statt des Terpenthins zu der vorherigen Mischung, oder zu 10 Th. Pech, machen die Masse kurz und geeignet, sich wieder ganz von dem aufgekitteten Gegenstand zu lösen, wenn er einen kurzen kräftigen Schlag erhält, daher solche Mischung geeignet ist, um Metallgegenstände, welche polirt werden sollen, aufzukitten und festzuhalten. Zusätze von etwas pulverförmigen Substanzen sind jederzeit zweckmäfsig, um das Springen zu vermindern.

Schwefel ertheilt den Harzen, wenn er damit zusammengeschmolzen

wird, eine aufserordentliche Härte. Ganz kleine Zusätze von Leinölfirniss geben diesen Kitten eine gewisse Zähigkeit, deren sie sonst entbehren.

3 Th. Schwefel, 2 Th. weifses Harz, $\frac{1}{2}$ Th. Schellack, 1 Th. Mastix, 1 Th. Elemi, 3 Th. Ziegelmehl, sollen einen sehr festen Porcellankitt geben.

5 Th. Schwefel, 8 Th. Galipot, 1 Th. Wachs, liefern einen billigen und festen Kitt, der aber kurzen Stöfsen nicht widersteht.

Asphalt oder Steinkohlentheer, besser ein Gemenge von Stein- und Holzkohlentheer, mit zerfallenem Kalk gekocht, bis die hinreichende Consistenz erlangt ist, werden, mit Schwefel, etwa $\frac{1}{8}$ ihres Gewichtes, und $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{32}$ Leinölfirniss gemengt, sehr feste zähe Kitte für Terassen und dergleichen liefern.

Eine grofse Reihe von Vorschriften zu Kitten, deren Basis Asphalt, Erdpech etc. sind, hat sich Deutsche patentiren lassen [1]).

Sehr grofses Aufsehen hat ein von Jeffery erfundener, unter dem Namen »Marineleim« bekannter Kitt erregt. Er wird dargestellt, indem man Kautschuk in etwa 12 Th. Steinkohlentheeröl, Steinöl oder Terpenthinöl auflöst und die Lösung mit doppelt soviel Asphalt oder Gummilack oder beiden versetzt [2]). Eine flüssige Sorte Leim wird durch Zusatz einer gröfseren Menge des Lösungsmittels erhalten. Den festen Leim macht man auf dem Wasserbade flüssig, weil es schwer ist, denselben auf freiem Feuer zu schmelzen ohne ihn zu verbrennen. Es ist aber recht zweckmäfsig, ihn durch nachheriges Erhitzen auf freiem Feuer noch etwas heifser werden zu lassen, indem er dann viel besser eindringt und haftet. Namentlich ist dies nöthig, wenn die zu verbindenden Theile selbst nicht stark erwärmt werden können. Er haftet auf Holz und Metall, wenn sie trocken und vorher erwärmt sind, ebenso auf Stein aufserordentlich fest. Er hat sich in der Praxis vorzüglich bewährt zum Leimen von allen dem Wasser ausgesetzten Holz- und Metallverbindungen, zum Kalfatern etc. Austin's Kitt ist eine ganz ähnliche Composition.

Schmilzt man unter beständigem Umrühren Kautschuk für sich allein, so erhält man eine auch nach dem Erkalten zäh bleibende Masse, die vielen Lösungsmitteln widersteht, und ohne zerstört zu werden, die Hitze von kochender Schwefelsäure verträgt. Solchem geschmolzenen Kautschuk, den man bei vorsichtigem Schmelzen noch mit $\frac{1}{15}$ Talg oder Wachs vermischen kann, wodurch das Schmelzen bedeutend erleichtert wird, setzt man nach und nach zerfallenen Kalk zu, bis eine hinreichende Consistenz erlangt ist. Der starke Geruch des schmelzenden Kautschuks verschwindet dabei allmälig. Zusatz von $\frac{1}{5}$ Mennige nach dem Schmelzen, macht den sonst zäh bleibenden Kitt allmälig trocknend.

Löst man Kautschuk durch Erhitzen in seinem doppelten Gewicht Leinöl auf und setzt etwa das doppelte Gewicht Pfeifenthon zu, so erhält man eine den Säuren vortrefflich widerstehende bildsame Masse, die in der Hitze nur etwas weicher wird, aber nicht schmilzt. (Nur bei der Bereitung von Kieselflusssäure ist dieser Kitt nicht verwendbar.) Der Kitt kann an feuchten kühlen Orten lange aufbewahrt werden, ohne

[1]) Dingler, polyt. Journ. Bd. 93. S. 148.

[2]) Dingler, polyt. Journ. Bd. 85. S. 461. Bd. 87. S. 157 und Bd. 94. S. 17. ff.

zu erhärten, und falls dies theilweise stattgefunden, mit etwas Terpenthinöl leicht wieder erweicht werden.

Es reihen sich hier noch die sonst bei chemischen Operationen häufig gebräuchlichen

Klebmittel

und einige Kitte für Eisen an.

Das Leinsamenmehl, wie es zum Auspressen des Oeles aus den Samen dargestellt wird, oder die gepulverten Presskuchen, mit Wasser zu einem steifen Teig angemacht, geben ein brauchbares Klebmittel. Viel besser wird dies, wenn man es mit etwas Kleister und Leinöl statt mit Wasser anstöfst. Dem Leinsamenmehl sehr vorzuziehen und ebenfalls nicht theuer, sind die gepulverten Rückstände von Mandeln, woraus das Oel abgepresst worden. Mit etwas Wasser oder Kleister, oder wenn er der Einwirkung von Säuren gut widerstehen soll, mit Leinöl zu einer steifen Masse tüchtig durchgeknetet, bildet dieser Kitt eine wenigstens auf der Oberfläche bald erhärtende, mit der Zeit härter als Holz werdende, wenn möglichst wenig Wasser angewendet wurde, nicht reifsende Masse. Sie darf nur so wenig nass seyn, dass sie nicht an den Händen anhängt, und wird mit dem benetzten Finger glatt gestrichen, wenn sie auf die zu kittenden Fugen, Flaschenhälse u. s. w. aufgedrückt ist. Muss sie gleich nach dem Aufstreichen einem sehr bedeutenden Druck widerstehen, so ist es zweckmäfsig, sie mit Blase oder auch mit alter Leinwand zu überbinden.

Graues Löschpapier in Wasser geweicht, mit Thon und Roggenmehl gemengt, lässt sich zu einem in ähnlicher Weise brauchbaren Teig formen.

Noch mehr widersteht der Einwirkung von Säuren ein schwach gerösteter, feingepulverter Thon, mit Leinöl zu einer recht festen Masse angestofsen.

Thon und Eisenfeilspähne mit dickem Gummiwasser geben ein Klebmittel, welches nach dem Trocknen so fest sitzt, dass es kaum mehr abgenommen werden kann.

Wo es darauf ankommt, die Klebmittel einer höheren Temperatur auszusetzen, muss man zu Thon allein seine Zuflucht nehmen. Gemische aus gleichen Theilen feingepulvertem, feuerfestem, gebranntem und fettem Thon eignen sich dazu am besten, man pflegt ihm wohl Kuhhaare oder zerschnittene Hede und dergleichen beizumengen, um das Rissigwerden zu verhindern Langsames Trocknen ist dabei wesentlich.. Man macht die Masse möglichst trocken an, und drückt sie, nachdem sie etwas getrocknet, nochmals an (s. Art. Beschlag, Bd. I. S. 770). Zusätze von Eisenfeile und Essig werden häufig gemacht, das Eisen rostet während des Trocknens und veranlasst dadurch eine theilweises Schmelzen des Beschlags in hoher Temperatur. Ein dichtes Lutum erhält man, wenn Kalk mit concentrirter Boraxlösung zu einem dicken Brei angerührt wird. Man bestreicht damit die Retorte oder den Tiegel, dessen Wände man undurchdringlich machen will, lässt trocknen und setzt noch einen Beschlag aus Leinöl und Kalkpulver darauf. Oft genügt es schon, dass man einen Tiegel innen mit Boraxpulver, auch mit Pulver von trockenem, kohlensaurem Natron ausreibt und vor dem Gebrauch bis zum heftigen Glühen erhitzt.

Zum Kitten von Eisen empfiehlt man ein Gemenge von 60 Th. gepulverten Gufseisendrehspähen, 2 Th. Salmiak und 1 Th. Schwefel mit

Wasser zu einem Brei angemengt und rasch zwischen die Fugen des Eisens eingedrückt; es erhitzt sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und wird fest.

Wenn die gekitteten Eisentheile Glühhitze abhalten sollen, so vermengt man 4 Th. Feilspähne mit 2 Th. Thon und 1 Th. gepulverten Porcellankapseln, und rührt das Gemenge mit Salzwasser zu einem Teig an, den man einpresst.

Sogenannten Rostkitt erhält man durch Mengen von Eisenfeile mit Essig oder verdünnter Schwefelsäure, oder mit noch zugesetztem Eisenvitriol. Er dient zum Einkitten von Eisen in Stein oder zum Verkitten von Steinfugen. Um Ofenplatten mit einander zu verbinden, wird auch Zusatz von Torfasche, Thon, Gyps, Salz empfohlen. Solche Kitte sind aber ungeeignet, da sie gewöhnlich noch feuchte mit Graphit geschwärzte Salze auswittern lassen, die die Schwärze abstofsen und der verkitteten Stelle ein schlechtes Aussehen geben. Zu diesem Zweck ist bisher nichts Besseres vorgeschlagen, als fetter Thon, mit der Hälfte gebranntem feingepulverten Thon möglichst trocken angemacht und so dünn als möglich aufgestrichen.

V.

Klären ist eine Operation, die man mit solchen Flüssigkeiten vornimmt, welche durch Filtriren sofort nicht klar erhalten werden können, weil die darin suspendirten festen Theilchen mit durch's Filter gehen oder dasselbe alsbald verstopfen.

Es giebt mehrere Methoden des Klärens. Die einfachste ist die, dass man die trübe Flüssigkeit längere Zeit ruhig stehen lässt. Dabei setzen sich die trübenden Theilchen allmälig ab und die über dem Bodensatze stehende klare Flüssigkeit wird dann entweder decantirt oder mit dem Heber abgenommen. Eine gelinde Erwärmung ist hierbei oft von Nutzen.

Solche Flüssigkeiten, welche einen in der Wärme gerinnenden Körper enthalten, werden einfach durch Aufkochen geklärt. Das Coagulum schliefst die trübe machenden Partiken ein, begiebt sich damit auf die Oberfläche und kann nun leicht entweder mit einem Schaumlöffel oder durch Coliren von der klaren Flüssigkeit getrennt werden. So verfährt man mit den frisch ausgepressten Säften vieler Kräuter, die vegetabilisches Eiweifs enthalten, z. B. von Belladonna, Bilsenkraut, Eisenhut etc. Auch die in den Apotheken gebräuchlichen Zuckersäfte werden durch Aufkochen und Coliren klar gemacht.

Wenn eine zu klärende Flüssigkeit keinen gerinnbaren Körper enthält, so muss man ihn vor dem Kochen zusetzen. Es wird dazu gewöhnlich Eiweifs oder Blut genommen. Ersteres pflegt man zuvor ein wenig zu schlagen und dann die zu klärende Flüssigkeit allmälig unter Umrühren zuzusetzen, damit eine gehörige Vertheilung des Eiweifses in derselben stattfindet. Auch Leim wird zum Klären benutzt.

Desmarest's Klärmethode besteht darin, dass man Filtrir- oder Löschpapier mit Wasser so lange schlägt, bis ein Brei daraus entsteht; derselbe wird der zu klärenden Flüssigkeit zugesetzt, tüchtig damit umgerührt und dann mit derselben auf ein flaches Colatorium gebracht. Die zuerst ablaufende Flüssigkeit wird noch einmal aufgegossen, mit der Vorsicht, dass man die Schicht des Papierbreis nicht aufrührt.

Wp.

Klapperstein s. Adlerstein.

Klapprosensäure kommt, nach Leo Meier, mit einer anderen Säure, der Rhöadinsäure (s. d.) in den Klapprosen vor. Ihre Eigenschaften als Säure treten sehr wenig hervor.

Zur Darstellung der Klapprosensäure wird ein mit heifsem Wasser bereiteter Auszug der Blumen mit kohlensaurem Blei digerirt. Dabei entsteht unlösliches rhöadinsaures Blei. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Klapprosensäure. Sie ist violett, ohne Geschmack und Geruch, wirkt nicht auf Reagenzpapiere und enthält kein Blei. Nach der Concentration wird sie mit etwas Schwefelsäure versetzt, wonach sich Gyps ausscheidet. Dann verdampft man zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Weingeist von 60 Proc. Nach dem Verdunsten des spirituösen Auszugs bleibt die Säure als amorphe, glänzende Masse von schön rother Farbe zurück.

Die Klapprosensäure ist zerfliefslich, geruchlos, schmeckt säuerlich. Von Aether und absolutem Alkohol wird sie nicht aufgelöst, dagegen löst sie sich leicht in wasserhaltigem Weingeist und in Wasser. Essigsaures Blei, essigsaures Kupfer, Eisenchlorid und salpetersaures Silber bringen in ihren Auflösungen keinen Niederschlag hervor. Alkalien, alkalische Erden und Zinnchlorür färben sie violett. Das Kalisalz wird durch directe Verbindung der Säure mit der Base dargestellt, ebenso das Natron- und Ammoniak-Salz. Die Verbindungen mit Kalk und Baryt erhält man durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Kalk und Baryt. Alle diese Salze sind braun, amorph, löslich in Wasser, meist auch in 60procentigem Weingeist. Die Säure erhält sich nur dann unverändert darin, wenn die Lösungen der Salze im Vacuo über Schwefelsäure rasch abgedampft werden; beim langsamen Verdunsten an der Luft werden sie schwarz und lösen sich dann nicht mehr vollständig wieder in Wasser auf; Schwefelsäure scheidet alsdann einen gelbbraunen Körper ab. *Wp.*

Klapproth's Eisentinctur (vergl. d. Art. Eisentinctur) ist eine Mischung von 9 Th. einer Auflösung von Eisenoxyd in concentrirtem Essig mit 2 Th. Alkohol und 1 Th. Essigäther.

Die Hauptsache bei Bereitung dieser Tinctur ist, dass man sich ein Eisenoxyd verschafft, welches von concentrirtem Essig leicht und vollständig gelöst und nachher aus der Auflösung nicht wieder abgeschieden wird. Zu dem Zwecke wird eine verdünnte Auflösung von Eisenchlorid mit Aetzammoniak gefällt, so nämlich, dass man letzteres zu dem ersteren in einem starken Strahle und unter fortwährendem Rühren hinzusetzt, bis rothes Lackmuspapier von der Flüssigkeit deutlich gebläut wird. Man wäscht alsdann durch Absetzenlassen und Decantiren, welches mit reinem Wasser einige Mal wiederholt wird, möglichst aus, und lässt darnach den Niederschlag auf einem leinenen Colatorium abtropfen. Hierauf wird er in demselben vorsichtig unter der Presse so lange ausgepresst, bis er eine zwar zusammenhängende, doch noch feuchte Masse darstellt. Diese übergiefst man nun endlich mit so viel concentrirtem Essig, dass noch ein geringer Theil davon ungelöst zurückbleibt, dann filtrirt man. Durch gelindes Erwärmen kann die Einwirkung des Essigs unterstützt werden, doch ist die Anwendung höherer Temperatur zu vermeiden, weil das gebildete essigsaure Eisenoxyd dadurch wieder zersetzt wird.

Die so erhaltene Auflösung ist klar, dunkelroth und riecht nach Essigsäure, wenn gleich sie vollkommen mit Eisenoxyd gesättigt seyn mag.

Vollkommen ausgetrocknetes oder geglühtes Eisenoxyd löst sich gar nicht in Essigsäure auf, deshalb muss feuchtes Eisenoxydhydrat angewendet werden. Zuweilen hat aber die Unauflöslichkeit des Eisenoxyds einen anderen Grund: wenn es nämlich durch unrichtige Fällung noch unzersetztes Eisenchlorid enthält und also eigentlich eine basische Verbindung des letzteren ist. Nach der obigen Vorschrift wird dies nicht stattfinden.

Man soll zwar nach Janssen's Versuchen auch ein in Essigsäure gut lösliches Eisenoxyd bekommen, wenn man Eisenchlorid mit doppelt kohlensaurem Kali, statt mit Ammoniak niederschlägt, wobei die ganze Quantität des letztern dem ersteren auf einmal zugesetzt werden soll, um die Bildung von basischen Verbindungen zu verhüten, allein im Allgemeinen ist die Fällung mit fixen Alkalien nicht zu empfehlen, weil man fast nur durch Zufall einmal das rechte Quantum des Fällungsmittels trifft. Hat man zu wenig auf einmal hinzugesetzt, so erhält man basische Verbindungen als Niederschlag, die sich nicht auflösen; ist ein Ueberschuss angewendet, so enthält der Niederschlag Alkali. In diesem letzteren Falle löst er sich zwar auf, aber die Flüssigkeit trübt sich nach einiger Zeit wieder und setzt basisch essigsaure Salze von verschiedener Zusammensetzung ab, oder sie gesteht auch wohl ganz und gar zu einer Gallerte. Diese Zersetzung wird durch Wärme noch beschleunigt. Dass sie von dem Alkaligehalt des Eisenoxyds herrühre, scheint durch die Erfahrung bestätigt zu werden, dass eine vollkommen klare Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd sogleich getrübt wird und endlich allen Eisengehalt verlieren kann, wenn man ihr essigsaures Kali zusetzt. Wiggers vermuthet, dass ein Gehalt des Eisenoxyds an Kieselsäure die Trübung und allmälige Zersetzung der Klapproth'schen Eisentinctur mit befördere, wenigstens hat er in vielen Absätzen, welche sich darin gebildet hatten, so viel Kieselsäure gefunden, dass sie bei Behandlung derselben mit Salzsäure gelatinirte.

Wp.

Klaprothium, ein von Staberoh in Berlin zum Andenken an Klaproth für Cadmium, was früher auch wohl Melinum genannt und 1817 von Hermann und Strohmeyer entdeckt wurde, vorgeschlagener Name. *V.*

Klauenfett, *Huile de pieds de boeuf; neatsfeet-Oil*, wird aus frischen Ochsen- und Hammelsfüfsen erhalten, nachdem man das Horn abgeschlagen. Es ist ein viel Olein, wenig Stearin enthaltendes Oel, welches an der Luft nicht leicht ranzig wird und sich verdickt. Man reinigt die Fufsknochen sorgfältig, schlägt sie auf, legt sie in eine Schüssel, bedeckt diese gut und lässt das Fett bei gelinder Wärme auf einem Stubenofen ausfliefsen. Das erhaltene Oel wird längere Zeit der Kälte ausgesetzt, von dem sich abscheidenden Stearin abgegossen und häufig noch einige Zeit auf blanken Bleistreifen wohl verschlossen stehen gelassen, wodurch sich ein weifslicher Schleim absondert. Das sehr hellgelbe, flüssige Oel eignet sich besonders gut zur Schmiere für Uhren und feine Maschinentheile. *V.*

Kleber, Gluten, nennt man die zähe, klebrige Substanz, welche zurückbleibt, wenn man aus Weizenmehl durch geeignete Behandlung mit Wasser die Stärke abscheidet. Um sie zu erhalten, wird das Weizenmehl mit Wasser zu einem Teig angeknetet, dieser in ein Tuch gebunden, und dann in einer Schale unter Wasser mit den Händen geknetet, wobei die Stärke durch das Wasser aus dem Teig herausgespült und durch das Tuch geführt wird, und mit dem Wasser eine milchige Flüssigkeit bildet. Letztere wird von Zeit zu Zeit ausgegossen und durch reines Wasser ersetzt. Wenn das Tuch etwas locker gewebt ist, so gelingt es, auf diese Art alle Stärke auszuwaschen und blofsen Kleber im Tuch zurückzubehalten. Ist das Tuch dagegen von dichterer Beschaffenheit, so verstopft es sich allmälig durch den Kleber und das Auswaschen der Stärke geht dann sehr langsam von statten. Man muss dann die Masse aus dem Tuch herausnehmen und blofs zwischen den Händen in Wasser kneten, wobei man sie im Anfange, so lange noch viel Stärke vorhanden ist, nicht zu viel mit dem Wasser in Berührung bringen, sondern nur abwechselnd eintauchen und dann wieder über der Flüssigkeit kneten und zusammendrücken muss, weil sie sich sonst mit dem Wasser zu einem Brei zerschlämmt. In dem Maafse, wie die Stärke mehr und mehr entfernt wird, gewinnt er immer mehr Zusammenhang und zuletzt vereinigt er sich zu einer einzigen Masse, die sich ohne Gefahr des Zerschlämmens in Wasser bearbeiten lässt. Wenn diese endlich beim Kneten mit reinem Wasser dasselbe nicht mehr milchig macht, so ist der Kleber so weit von Stärke befreit, wie es auf diesem Wege möglich ist. Er bildet dann eine zähe, klebrige Masse von grauer Farbe, in ihrer Beschaffenheit fast einer aufgequollenen thierischen Haut ähnlich. Seine Menge im Verhältniss zur Quantität des angewendeten Mehls variirt nach der Weizensorte, so wie nach der mehr oder weniger vorsichtigen Behandlung beim Auswaschen der Stärke, wobei übrigens immer ein Theil des Klebers mit aufgeschlämmt und der Stärke beigemengt wird. Er wurde zuerst von Beccaria aus dem Mehl abgeschieden, welcher ihm den Namen »Gluten« gab. Einhof und Berzelius zeigten dann, dass durch Behandlung mit Weingeist ein eigenthümlicher, seine Klebrigkeit bedingender Pflanzenstoff daraus ausgezogen werden kann, den der letztere »Pflanzenleim« nannte. Saussure, und vor ihm schon Berzelius, fanden, dass der Weingeist noch eine andere Materie auszieht, welche von Saussure »Mucin« genannt wurde. Taddei nannte die durch Weingeist ausgezogene Substanz »Gliadin«. Den Rückstand von der Behandlung mit Weingeist, von Taddei »Zymom« genannt, welcher jedenfalls zerrissenes Zellgewebe und oft auch Stärke eingemengt enthält, hielt Berzelius für Pflanzen-Albumin. Liebig zeigte aber, dass er als eine besondere vom Albumin verschiedene Materie angesehen werden müsse, und nannte dieselbe Pflanzen-Fibrin. Hinsichtlich der Eigenschaften und Zusammensetzung dieser Stoffe vergl. die betr. Art. *Schn.*

Klebschiefer s Polirschiefer.

Klebwachs, *Cire à lutter*, wird bereitet, indem man 8 Th. gelbes Wachs schmilzt und 1 Th. Terpenthin hineinrührt. Setzt man noch etwas Harz zu, so wird die Masse härter. In der Ruhe und Kälte

ist die Masse ziemlich hart und bricht bei einem kurzen Schlag auf eine dünne Stange. Sobald man dieselbe aber biegt oder gar knetet, wird es weich. Man benutzt es zum Verstreichen von Fugen bei Gasentwickelungsapparaten, zu Pfropfen auf Salpetersäure enthaltende Flaschen etc.

V.

Kleesäure syn. mit **Oxalsäure**.

Kleesalz i. e. **saures oxalsaures Kali**.

Kleister, Kleistersäure, s. **Stärke**.

Klingstein s. **Phonolith**.

Knallblei, veralteter Ausdruck für salpetersaures Bleioxyd.

Knallgas oder **Knallluft** wird eigentlich nur das Gemenge von 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff, also in dem Verhältniss wie beide Gase sich vollständig zu Wasser verbinden, genannt. Man belegt aber auch mit demselben Namen alle sauerstoffhaltigen Gasgemenge, welche durch den elektrischen Funken oder einen glühenden Körper entzündet sich mit ähnlicher explosiver Heftigkeit mit einander verbinden. Je näher das Verhältniss der Gase in dem Gemische dem oben angegebenen kommt, desto heftiger ist die Explosion, welche daher rührt, dass bei der erzeugten aufserordentlich hohen Temperatur den Wasserdämpfen eine sehr grofse Spannkraft ertheilt wird und sie daher momentan einen sehr grofsen Raum erfüllen, augenblicklich aber sich abkühlen und einen leeren Raum zurücklassen, in den die Luft stürzt und zusammenschlagend einen Knall hervorbringt.

In einer $\frac{1}{2}$ — 1 Zoll weiten cylindrischen Glasröhre kann man Knallgas entzünden, ohne Furcht, dass sie zertrümmert werde, wenn man ihre Mündung offen lässt. Die Vorsichtsmafsregeln, welche man beobachten muss, wenn die Gase in der geschlossenen Röhre verpufft werden sollen, s. Art. **Eudiometer**, Bd. II. S. 1069. Entzündet man Knallgas in Gefäfsen mit enger Oeffnung, z. B. in Flaschen, so werden diese gewöhnlich in kleine Splitter zertrümmert. Die Stärke der Wandungen ist bei der enormen Spannkraft der stark erhitzten Dämpfe von geringem Nutzen, da sie selten eine so grofse Widerstandsfähigkeit besitzen können, um nicht zerrissen zu werden.

Die furchtbaren Zerstörungen, welche bisweilen durch das Zerspringen der Dampfkessel angerichtet werden, rühren, wie man jetzt als bewiesen ansehen muss, stets von explodirendem Knallgas her. Es entsteht nämlich in diesen Apparaten Wasserstoffgas, wenn Wasser mit den glühend gewordenen eisernen Wandungen in Berührung kommt. Den Sauerstoff liefert die in dem eingepumpten Wasser enthaltene Luft, welche beim Erwärmen daraus entweicht, oder durch die Wirkung mangelhafter Pumpen hineingelangt, welche bei solchen Zufällen meist schon die erste Ursache des Unheils, des zu niedrigen Wasserstandes und somit des Glühendwerdens der Kesselwände sind. Die gemengten Gase entzünden sich an den glühenden Kesselwänden oder beim Oeffnen der Ventile durch die beim Ausströmen des Dampfes entwickelte Elektricität. Durch zu starke Feuerung bei mit Wasser gefülltem Kessel,

aber überlasteten Ventilen u. s. w. kann der Kessel bersten, die Nietlöcher gelängt oder ausgerissen werden; aber ein Auseinandersprengen der Maschinenhäuser, ein Wegschleudern von centnerschweren Stücken auf mehr denn hundert Fufs weite Entfernungen können nicht davon herrühren.

Gefahrlos kann man Knallgas entzünden, wenn man damit Blasen von Seifenwasser oder geschmolzenem Harze füllt. Zu dem Zwecke bringt man das Gemisch von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff in eine weiche Rindsblase, deren Oeffnung mit einer Thonpfeife versehen ist, welche gestattet, durch Ausdrücken des Gases, Seifenblasen mit demselben zu füllen und aufsteigen zu lassen. Nähert man diesen alsdann ein Licht, so verpuffen sie mit heftigem Knall. Schmilzt man Harz mit ein wenig Terpenthin und Talg zusammen, und erwärmt auch die Thonpfeife soviel, dass das geschmolzene Harzgemisch nicht daran erstarrt, so kann man statt Seifenblasen, Harzblasen erzeugen, die weniger leicht zerplatzen. Diese lassen sich sogar auf der Hand entzünden, ohne die geringste unangenehme Empfindung zu bewirken.

Ueber die Verwendung von entzündetem Knallgas zum Schmelzen und Löthen s. Löthrohrgebläse. Ueber d. elektr. Pistole s. Bd. II. S. 852. *V.*

Knallgasgebläse s. Löthrohrgebläse.

Knallgold s. Goldoxyd-Ammoniak.

Knallmannit s. Mannit.

Knallplatin s. Platinoxyd-Ammoniak.

Knallpulver, *Poudre fulminant, fulminating powder.* Es besteht aus einem Gemenge von 1 Th. Schwefelpulver, 3 Th. Salpeter und 2 Th. vollkommen trockener Potasche. Erhitzt man es langsam bis zum Schmelzpunkt des Schwefels, so entsteht ein heftiger Knall durch plötzliche Entwickelung von Stickgas und Kohlensäure, während schwefelsaures Kali gebildet wird. *V.*

Knallquecksilber, Thenard's, s. Quecksilberoxyd-Ammoniak; — Howard's, s. knallsaures Quecksilberoxydul.

Knallsäure, Paracyansäure (*acide fulminique; fulminic acid*). Wahrscheinliche Formel des Säurehydrats: $2HO.C_4N_2O_2$. Howard entdeckte (1800), dass beim Erhitzen von salpetersaurem Quecksilberoxydul oder Silberoxyd mit überschüssiger Salpetersäure und Alkohol krystallinische Verbindungen sich niederschlagen, welche Quecksilber oder Silber enthalten und im höchsten Grade die Eigenschaft besitzen, durch Stofs zu explodiren. Dieselben wurden von Liebig [1]) genauer untersucht, sowie später von Gay-Lussac und Liebig [2]), welche ihre Zusammensetzung feststellten. — Ueber ihre Darstellung siehe unten knallsaures Quecksilberoxyd und Silberoxyd. — Diese explodirenden

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. 2me sér. T. XXIV. p. 298.
[2]) Ann. de Chim. et de Phys. 2me sér. T. XXV. p. 285.

Körper zeigten sich als Verbindungen von Metalloxyden mit einer eigenthümlichen Säure, von derselben Zusammensetzung wie die Cyansäure, aber verschieden hinsichtlich ihrer Eigenschaften von den Salzen der letzteren Säure.

Die Knallsäure lässt sich nicht frei von Basen darstellen, sondern sie zerfällt im Momente ihrer Trennung von denselben in verschiedene Producte, unter welchen Blausäure, sowie andere Cyanverbindungen auftreten.

Die knallsauren Salze zeigen die Eigenthümlichkeit, dass durch Alkalien oder Erdalkalien nur die Hälfte des in ihnen enthaltenen schweren Metalloxyds abgeschieden wird, und dass durch lösliche Chlormetalle aus dem Silbersalz nur die Hälfte des darin enthaltenen Silbers gefällt wird, wodurch Doppelsalze entstehen, in welchen auf 1 Aeq. schweres Metalloxyd 1 Aeq. Alkali enthalten ist. Durch Behandlung mit regulinischen Metallen lässt sich dagegen entweder die Hälfte oder auch die ganze Menge des in dem knallsauren Salze enthaltenen Metalls abscheiden, und durch eine aequivalente Menge des angewandten Metalls ersetzen. Man ist hiernach wohl berechtigt, das Aequivalent dieser Säure doppelt so hoch, wie das der Cyansäure, und in den Salzen 2 Aeq. Metalloxyd anzunehmen. Auch spricht dafür die Entstehung derselben aus $C_4H_6O_2$.

Die sämmtlichen Salzen der Knallsäure zukommende Eigenschaft, durch Schlag, Erhitzen, zuweilen auch durch bloſse Berührung mit Schwefelsäure heftig zu explodiren, sowie die vorher erwähnten chemischen Eigenthümlichkeiten haben mehrere Theorien hervorgerufen, welche die Erklärung dieser Eigenschaften bezweckten. Wir führen von ihnen nur die wichtigsten an. Berzelius [1]) hält die Knallsäure für eine gepaarte Verbindung einer eigenthümlichen stickstoffhaltigen Säure mit einem Stickstoffmetall, welches letztere Stickstoffsilber, Stickstoffzink etc. seyn kann. Es existiren hiernach wenigstens vier verschiedene Knallsäuren, welche sämmtlich denselben sauren Bestandtheil, aber verschiedene Paarlinge enthalten. Berzelius nennt dieselben Silberknallsäure, Quecksilberknallsäure u. s. w., deren Formeln sich folgendermaſsen schreiben lassen:

$HO \,.\, Ag\overset{\frown}{N + C_4}NO_3$ Silberknallsäure (Argentantetransäure, Fritzsche)

$HO \,.\, Hg\overset{\frown}{N + C_4}NO_3$ Quecksilberknallsäure (Mercurantetransäure, F.)

$HO \,.\, Cu\overset{\frown}{N + C_4}NO_3$ Kupferknallsäure (Cuprantetransäure, F.)

$HO \,.\, Zn\overset{\frown}{N + C_4}NO_3$ Zinkknallsäure (Zinkantetransäure, F.)

Das basische Wasseratom in diesen Säuren kann durch 1 Aeq. Basis ersetzt werden, wodurch die verschiedenen knallsauren Salze entstehen. Diese Betrachtungsweise erklärt, weshalb aus dem Knallsilber durch Chlormetalle nur 1 Aeq. Silber gefällt wird, nämlich nur dasjenige, welches als Oxyd darin enthalten ist. Es lässt sich indessen dieser Ansicht zuerst gewiss mit Recht vorwerfen, dass sie sich auf die Existenz zweier hypothetischer Verbindungen (nämlich AgN und C_4NO_3) stützt, deren Vorhandensein die Zersetzungsproducte der knallsauren Salze wenig Wahrscheinlichkeit verleihen. So hinterlässt das Knallsilber gleich wie die isomeren Cyansäureverbindungen beim Erhitzen Paracyansilber, und nicht etwa Stickstoffsilber.

[1]) Annalen der Chemie. Bd. L. S. 426.

Die Eigenschaft mancher Körper, sich mit Detonation zu zersetzen, aus der Art ihrer Zusammensetzung zu erklären, möchte bis jetzt noch zu früh seyn; erkläre Jemand, um ein analoges Beispiel anzuführen, warum das cyansaure Silberoxyd schon bei wenig erhöhter Temperatur mit schwacher Explosion sich zersetzt, während das cyanursaure Silberoxyd ohne die geringste Zersetzung über 300° erhitzt werden kann. Dass die heftigen Explosionen der knallsauren Salze von einem Stickstoffmetall herrühren, muss um so mehr als eine unbewiesene Hypothese angesehen werden, da wir sowohl Stickstoffmetalle kennen, welche die stärkste Glühhitze ohne Zersetzung auszuhalten vermögen (Stickstofftitan nach Wöhler), als auch eine Menge explodirender Körper, welche kein Stickstoffmetall enthalten. Die Annahme, dass die Hälfte des Metalloxyds in jedem knallsauren Salz in gepaarter Verbindung enthalten sey, muss überhaupt verworfen werden. Sie stützt sich nur auf die Nichtfällbarkeit eines Theils des Silbers durch Chlormetalle; aber durch Schwefelkalium lässt sich aus dem Knallsilber das Silber vollständig ausfällen und die metallfreie Lösung giebt, mit Silbersalzen versetzt, von Neuem Knallsilber; sie enthält also knallsaures Kali (Liebig). Endlich lassen sich die knallsauren Salze zum Theil durch doppelte Zersetzung vollständig umwandeln, was gleichfalls zeigt, dass kein Aeq. Metall in gepaarter Verbindung enthalten ist. So giebt z. B. knallsaures Zinkoxyd mit Silbersalzen wieder knallsaures Silberoxyd.

Gerhardt und Laurent vermuthen in der Knallsäure, wegen der Eigenschaft der knallsauren Salze zu explodiren, das Vorhandenseyn von Untersalpetersäure und betrachten dieselbe daher als $C_4N(NO_4)H_2$, oder als die Nitroverbindung von C_4NH_3. — Dieser Ansicht fehlt eine jede Stütze; wir kennen viele explodirende Körper, welche keinen Sauerstoff, also nicht NO_4, enthalten, und die Zersetzungsproducte der knallsauren Salze, insbesondere die Entstehung von Harnstoff und Schwefelblausäure zeigen deutlich, dass der Stickstoff nicht in der Form einer Sauerstoffverbindung in denselben enthalten seyn kann.

Die Ansicht von Liebig und Gay-Lussac, dass die Knallsäure $2HO . C_4N_2O_2$, also das Hydrat einer Sauerstoffsäure des Cyans sey, ist die einfachste Betrachtungsweise der Ergebnisse des Versuchs. In der That sind es fast nur Cyanverbindungen, welche als Zersetzungsproducte der Knallsäure auftreten, wenn die Zersetzung nicht zu tief eingreift. Sämmtlicher Stickstoff dieser Säure kann in die Form von Cyansäure (Harnstoff) und Schwefelcyanwasserstoff etc. durch geeignete Behandlung übergeführt werden. Bedenkt man ferner, dass noch zwei andere Cyansäuren von den verschiedensten Eigenschaften existiren, welche mit der Knallsäure gleiche Zusammensetzung besitzen, zwei Säuren, von welchen man, wegen ihrer Entstehung aus C_2NCl, und aus $C_6N_3Cl_3$, sowie aus anderen Gründen, mit der gröfsten Bestimmtheit weifs, dass ihre Formeln $HO . C_2NO$ und $3HO . C_6N_3O_3$ sind, so wird es gewiss nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass die Knallsäure $2HO . C_4N_2O_2$ das verbindende Glied zwischen den beiden anderen Cyansäuren bilde. Es fehlt hier noch die Entstehung der Knallsäure aus einem Chlorcyan $C_4N_2Cl_2$, welcher Stoff bis jetzt unbekannt war. Nun hat aber neuerdings Wurtz ein flüssiges Chlorcyan von der Formel $C_4N_2Cl_2$ entdeckt, so dass also auch hier die Analogie vorhanden ist; es bleibt jetzt noch übrig, aus diesem Chlorcyan knallsaure Verbindungen darzustellen.

Gay-Lussac und Liebig vergleichen die knallsauren Salze mit den weinsauren, aus welchen gleichfalls durch Kali nur die Hälfte des darin enthaltenen Zinkoxyds, Kupferoxyds, Silberoxyds u. s. w. gefällt wird.

Ueber die Entstehung der Knallsäure giebt ein Versuch Liebig's vollständige Aufklärung. Leitet man nämlich in die weingeistige Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd salpetrige Säure, so scheidet sich schnell, ohne dass die Flüssigkeit ins Kochen geräth, Knallsilber in grofsen Nadeln ab:

$$C_4H_6O_2 + 2(AgO \, . \, NO_5) + 2NO_3 = 2AgO \, . \, C_4N_2O_2 + 6HO + 2NO_5.$$

Man ersieht hieraus, dass bei der gewöhnlichen Darstellungsweise die Salpetersäure zuerst durch den Alkohol in salpetrige Säure zerlegt wird, welche hierauf die Bildung des knallsauren Salzes bewirkt. Der Alkohol selbst geht hierbei in Aldehyd, Salpeteräther u. s. w. über.

Die Zersetzungsproducte der Knallsäure sind nur wenig bekannt; auch findet man darüber sehr verschiedene Angaben. Behandelt man Knallsilber mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man Blausäure, Ammoniak und andere nicht näher untersuchte Producte. Verdünnte Salzsäure in ungenügender Menge angewandt, scheidet aus dem Knallsilber Chlorsilber und saures knallsaures Silberoxyd ab; setzt man aber soviel Salzsäure zu, dass das Filtrat nicht mehr von Salzsäure getrübt wird, so entsteht neben Blausäure eine eigenthümliche Säure, Chlorcyanwasserstoffsäure, welche einen sauren, beifsenden, süfslichen Geschmack besitzt. Sie neutralisirt die Basen und röthet nachher Eisenchlorid. Sie fällt Silberlösung nicht. Beim Erhitzen zerfällt sie in Ammoniak und andere Producte. Dasselbe geschieht beim Abdampfen des Kalisalzes der Säure. Die Säure enthält 5 Aeq. Chlor, so dass ihre Formel wahrscheinlich $C_4NCl_5H_2$ ist, ihre Entstehung würde sich in diesem Falle folgendermafsen erklären:

$$\underbrace{2AgO \, . \, C_4N_2O_2}_{\text{Knallsilber}} + 7HCl = \underbrace{C_2NH}_{\text{Blausäure}} + \underbrace{C_2NCl_5H_2}_{\text{Chlorcyanwasserstoffsäure}} + 4HO + 2AgCl$$

Eine ähnliche Zersetzung erleidet das Knallsilber durch Jodwasserstoffsäure.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine mit Ammoniak versetzte Lösung von knallsaurem Kupferoxyd, so scheidet sich Schwefelkupfer aus und die Lösung enthält Harnstoff und Schwefelcyanwasserstoff, letzteren in Verbindung mit Ammoniak, welche beide getrennt und analysirt wurden (Gladstone[1]). Diese Zersetzung lässt sich durch die Gleichung darstellen:

$$\left.\begin{matrix} CuO \\ NH_4O \end{matrix}\right\} C_4N_2O_2 + 3HS = \underbrace{C_2N_2H_4O_2}_{\text{Harnstoff}} + \underbrace{C_2NHS_2}_{\text{Schwefelblausäure}} + CuS + 2HO$$

Liebig und Gay-Lussac hatten schon früher gefunden, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, worin Knallsilber suspendirt ist, neben Cyansäure eine schwefelhaltige, Eisenchlorid dunkelroth färbende Säure entstehe, welche diese Chemiker für verschieden von der Schwefelblausäure hielten. *Stkr.*

[1]) Annalen der Chemie. Bd. LXVI. S. 1.

Knallsaure Salze. Die Knallsäure liefert zwei Reihen von Salzen; dieselben enthalten nämlich entweder 2 Aeq. Metalloxyd (neutrale Salze) oder 1 Aeq. Metalloxyd und 1 Aeq. Wasser (saure Salze). Das eine Aequivalent Basis ist bei allen bis jetzt dargestellten Salzen ein schweres Metalloxyd. Nur das Silber- und Quecksilbersalz dieser Säure lassen sich direct aus Alkohol, Salpetersäure und Silber- oder Quecksilberoxyd darstellen. Die übrigen Salze werden aus diesen beiden durch Zersetzung mit regulinischen Metallen oder Metalloxyden erhalten.

Knallsaures Kupferoxyd, Knallkupfer. Durch Zusammenbringen von Knallsilber mit metallischem Kupfer und viel Wasser erhält man ein lösliches knallsaures Kupferoxyd (Gladstone). Beim Abdampfen bleibt ein grünblaues Pulver, welches in Wasser nur wenig, mit blauer Farbe löslich ist. Es verpufft schwach. Kocht man Knallquecksilber mit Kupfer und Wasser und filtrirt, so scheiden sich beim Erkalten grüne Krystalle aus, welche sich schwer in kochendem Wasser mit grüner Farbe lösen und beim Erhitzen mit grüner Flamme verpuffen. Säuren geben keinen Niederschlag mit den Lösungen, weil das saure knallsaure Kupferoxyd in Wasser löslich ist.

Knallsaures Kupferoxyd-Ammoniumoxyd. Versetzt man eine Lösung von Knallkupfer mit Ammoniak, so wird ein Atom Kupfer aus der Verbindung verdrängt und durch Ammonium ersetzt (Gladstone).

Knallsaures Kupferoxyd-Kali wird durch Digestion des knallsauren Silberoxyd-Kalis mit Kupfer in Lösung erhalten. Dieselbe wird durch Kali nicht gefällt und durch Ammoniak nicht gebläut.

Knallsaures Quecksilberoxyd (Howard's Knallquecksilber): $2HgO . C_4N_2O_2$. Zur Darstellung dieses Salzes löst man 1 Th. Quecksilber in 12 Th. Salpetersäure von 1,36 specif. Gew., und setzt zu der Auflösung 11 Th. Weingeist von 80 — 85 Proc. und erwärmt im Wasserbade (Liebig). (Nach Howard nimmt man auf 1 Th. Quecksilber 7,5 Th. Salpetersäure von 1,30 specif. Gew. und 10 Th. Weingeist von 0,85 specif. Gew.). Anfangs scheidet sich salpetersaures Quecksilberoxydul ab, welches sich beim Erwärmen wieder auflöst, worauf die Flüssigkeit sich trübt und grau wird, was von abgeschiedenem metallischen Quecksilber herrührt. Die sich entwickelnden ätherischen Dämpfe bilden dicke weifse Nebel, welche Quecksilber enthalten. Nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit gelb und setzt dendritische Krystalle ab, welche beim Erkalten wachsen; sie werden mit kaltem Wasser abgewaschen. Auf 100 Th. Quecksilber erhält man 120 — 132 Th. Knallquecksilber. Zur Reinigung löst man sie in kochendem Wasser auf, giefst die Lösung von dem metallischen Quecksilber ab und lässt erkalten, wobei das Knallquecksilber sich wieder ausscheidet.

Zur Darstellung des Knallquecksilbers im Grofsen, für die Zündhütchen, bedarf es zur Verhütung von Unglücksfällen grofser Vorsicht. In Frankreich hat die Polizeibehörde besondere Vorschriften dafür gegeben[1]). In Fabriken löst man in grofsen Ballons von weifsem Glase 1½ Pfd. Quecksilber in 18 Pfd. reiner Salpetersäure von 36° B. unter gelinder Erwärmung und setzt dann allmälig 8 — 10 Liter Alkohol zu. Nach Beendigung der Einwirkung lässt man erkalten, giefst die Flüssigkeit ab,

[1]) Chevallier in Annalen der Pharm. XXIII. S. 157.

und bringt das Knallpulver in leinene Filter auf gläserne Trichter, worauf man abtropfen lässt, mit kaltem Wasser etwas abwäscht und trocknet. — Das Knallquecksilber dient als Entzündungsmittel in den Zündhütchen. Es wird hierzu mit $^1/_3$ Salpeter (zuweilen aufserdem Schwefel) versetzt und auf einer Tafel mit 30 Proc. Wasser mittelst hölzerner Reiber innig gemischt. Das Gemenge wird noch feucht gekörnt und auf Papierdeckeln getrocknet, oder noch feucht in die Kupferhütchen eingefüllt.

Das Knallquecksilber stellt weifse, seideglänzende, zart anzufühlende Nadeln, von süfslichem Metallgeschmack dar, ist in kaltem Wasser wenig, leichter in heifsem löslich. Es verpufft durch Stofs mit röthlichem Licht und unter Hinterlassung eines glänzenden Metallflecks; dasselbe findet beim Erhitzen auf 187°, durch den elektrischen Funken oder bei Berührung mit Schwefelsäure statt. Durch kochende Kalilauge wird aus dem Salz viel Quecksilberoxyd abgeschieden und die filtrirte Lösung setzt beim Erkalten nicht detonirende gelbe Flocken ab, nur selten erhält man gelbe, sternförmig gruppirte, verpuffende Krystalle, welche knallsaures Quecksilberoxyd-Kali zu seyn scheinen. Die Flüssigkeit giebt mit Salpetersäure einen weifsen Niederschlag, der durch Stofs heftig explodirt. Mit Baryt, Kalk und Strontian entstehen ähnliche Verbindungen, wie sie das saure knallsaure Silberoxyd giebt. Löst man Knallquecksilber in warmem wässerigen Ammoniak, so schiefsen beim Erkalten gelbe, stark verpuffende Krystalle an; bei längerem Kochen erhält man aber ein gelbweifses, nicht detonirendes Pulver. Durch Kochen von Knallquecksilber mit Zink, Kupfer oder Silber (letzteres vermengt mit Platinfeile) wird metallisches Quecksilber ausgeschieden und dessen Stelle in dem Salz von dem vorhandenen Metall eingenommen.

Knallsaures Silberoxyd, neutrales (Knallsilber Howard's oder Brugnatelli's), $2AgO . C_4N_2O_2$ (Gay-Lussac und Liebig). Diese Verbindung wird erhalten, wenn man eine Auflösung von 1 Th. Silber (z. B. Münzen von 90 Proc. Silbergehalt) in 20 Th. Salpetersäure von 1,36—1,38 specif. Gew. zu 27 Th. Weingeist von 85—90° Proc. giefst und die Mischung gelinde erwärmt, bis sie zu sieden anfängt, worauf man das Feuer entfernt, allmälig noch etwa 27 Th. Weingeist zusetzt und ruhig erkalten lässt (Gay-Lussac und Liebig). Man wirft das Knallsilber auf ein Filter und wäscht es mit kaltem Wasser aus, bis dieses nicht mehr sauer reagirt. Man erhält hierbei eine dem Gewicht des angewandten Silbers gleiche Menge Knallsilber. Auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd oder durch Kochen von Knallquecksilber mit Wasser, Silber und Platinfeile kann man Knallsilber darstellen.

Das Knallsilber stellt weifse, seideglänzende undurchsichtige Nadeln dar; es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, von kochendem Wasser bedarf es 36 Th. zur Lösung. Es ist giftig. Es lässt sich auf 100° und selbst 130° erhitzen, ohne zu detoniren; in höherer Temperatur verpufft es; bei dem schwächsten Stofs zwischen zwei harten Körpern explodirt es selbst unter Wasser. Es ist daher bei der Bereitung desselben die gröfste Vorsicht nothwendig: Anwendung grofser Gefäfse, damit beim Kochen nichts überlaufe; Umrühren mit Holzstäben statt Glasstäbe; das getrocknete Silbersalz darf nur mit Kartenblättern aufgenommen und in Papier- oder Pappschachteln aufbewahrt werden. Zum Zerreiben wendet man nur kleine Quantitäten an, die man mit dem Finger oder Korkstopfen in einem Porcellanmörser

behandelt. — Am Lichte schwärzt sich das Knallsilber allmälig. Es explodirt bei der Berührung mit Vitriolöl, selbst im feuchten Zustande, mit blaurothweifser Lichterscheinung. Mit seinem 40fachen Gewicht Kupferoxyd gemengt, zersetzt es sich beim Erhitzen ohne Detonation unter Entwickelung von 2 Vol. Kohlensäure auf 1 Vol. Stickstoff; dasselbe findet bei dem Erhitzen von Knallsilber statt, welches mit seiner 20fachen Menge von schwefelsaurem Kali innig gemischt ist, aber man erhält in diesem Falle nur halb so viel Gas wie in dem Vorhergehenden, indem Paracyansilber (Ag_2C_2N) im Rückstand bleibt. — Wirft man Knallsilber in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, so explodirt es, wenn es den Boden berührt, ohne die Flasche zu zersprengen. Feuchtes Knallsilber absorbirt viel Chlorgas unter Bildung von Chlorsilber und einem gelben Oel von durchdringendem und angreifendem Geruch, welches mit Wasser erhitzt sich noch vor dem Kochen verflüchtigt und in einer Vorlage als farbloses Oel condensirt werden kann. Dasselbe besitzt einen dem ursprünglichen ähnlichen, obwohl etwas schwächeren Geruch und entwickelt unter Wasser etwas Gas. Es löst sich in Weingeist, nicht in wässerigem Kali[1]). — Durch verdünnte Schwefelsäure oder Oxalsäure wird das Knallsilber ohne Gasentwickelung unter Bildung von Blausäure und Ammoniak zersetzt. — Durch wässerige Alkalien, Erdalkalien, sowie durch Bittererde wird beim Kochen mit Knallsilber etwa die Hälfte des darin enthaltenen Silbers als Oxyd gefällt, dessen Stelle durch das angewandte Alkali ersetzt wird. $2\,AgO . C_4N_2O_2$ giebt mit KO:

$$\left.\begin{matrix}AgO\\KO\end{matrix}\right\} . C_4N_2O_2 \text{ und } AgO.$$

In ähnlicher Weise verhalten sich alkalische Chlormetalle, durch welche die Hälfte des Silbers als Chlorsilber gefällt und knallsaures Silberoxyd-Alkali gebildet wird: $2\,AgO . C_4N_2O_2$ und KCl geben

$$\left.\begin{matrix}AgO\\KO\end{matrix}\right\} . C_4N_2O_2 \text{ und } AgCl.$$

Beim Kochen von Knallsilber mit Quecksilber und Wasser wird zuerst 1 Aeq. Silber durch Quecksilber ersetzt, und Knallsilberquecksilber:

$$\left.\begin{matrix}AgO\\HgO\end{matrix}\right\} . C_4N_2O_2,$$

gebildet. Bei fortgesetztem Kochen wird endlich alles Silber abgeschieden und durch Quecksilber vertreten. Kupfer verhält sich ähnlich, nur wurde die Zwischenstufe nicht beobachtet. Zink dagegen scheidet auch bei mehrtägigem Kochen nur die Hälfte des Silbers ab. Kocht man Knallsilber, Eisenfeile und Wasser, so erhält man eine rothbraune Lösung, aus welcher beim Verdunsten Knalleisen in röthlichen blättrigen Krystallen anschiefst.

Knallsaures Silberoxyd, saures: $\left.\begin{matrix}AgO\\HO\end{matrix}\right\} . C_4N_2O_2$.

Versetzt man die wässerige Lösung eines knallsauren Silberoxyd-Alkalis mit Salpetersäure, ohne letztere im Ueberschusse anzuwenden, so erhält man das saure Silbersalz in der Form eines weifsen Pulvers; dasselbe ist in kaltem Wasser sehr wenig, leicht löslich in kochendem, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Es röthet Lackmus. Beim Kochen mit

[1]) Sollte dieses Oel vielleicht Chlorpikrin seyn? Die Entstehung desselben geschähe nach folgender Gleichung:

$$C_4N_2O_2 + 2\,AgO + Cl_{12} + 4\,HO = C_4N_2Cl_6O_8 + 2\,AgCl + 4\,HCl.$$

Silberoxyd wird es in Knallsilber, mit Quecksilberoxyd in Knallsilberquecksilber verwandelt.

Knallsaures Silberoxyd-Ammoniak: $\left.\begin{matrix}AgO\\NH_4O\end{matrix}\right\} . C_4N_2O_2$.

Man erhält es durch Kochen von Knallsilber mit Ammoniak, wobei sich Alles löst; beim Erkalten schiefst dasselbe in körnigen, glänzend weifsen Krystallen an, welche sich sehr schwer in Wasser lösen und einen metallischen, stechenden Geschmack besitzen. Es verpufft so heftig wie die dreifache Menge Knallsilber und selbst in einer Flüssigkeit, wenn man es mit einem Glasstab berührt. Die Verpuffung pflanzt sich in einer überschüssiges Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit nicht fort.

Knallsaurer Silberoxyd-Baryt. Krystallisirt in schmutzig weifsen Körnern, welche in Wasser schwer löslich sind und heftig verpuffen.

Knallsaures Silberoxyd-Kali: $\left.\begin{matrix}AgO\\KO\end{matrix}\right\} . C_4N_2O_2$.

Man wiegt entweder 1 Aeq. Knallsilber (300 Thl.) ab und zersetzt es durch 1 Aeq. Chlorkalium (76,6 Thl.), oder einfacher man setzt zu einer kochenden Knallsilberlösung so lange aufgelöstes Chlorkalium, als noch eine Trübung entsteht und dampft die decantirte (nicht filtrirte, welche stets braun ist) Lösung zur Krystallisation ein. Das Salz krystallisirt leicht in schönen, vollkommen weifsen und metallisch glänzenden länglichen Blättchen; es besitzt einen unangenehmen Metallgeschmack, löst sich in 8 Th. kochendem Wasser, reagirt neutral und detonirt sehr heftig beim Erhitzen.

Knallsaurer Silberoxyd-Kalk; kleine körnige gelbe Krystalle, welche selbst in der Kälte sehr löslich sind und ein grofses specif. Gewicht besitzen.

Knallsaure Silberoxyd-Magnesia. a) Unlösliches rosenrothes Pulver, welches nicht detonirt, sondern nur verknistert; b) sehr schöne weifse fadenförmige Krystalle, dem gediegenen Silber ähnlich; verpuffen heftig.

Knallsaures Silberoxyd-Natron wird, auf gleiche Weise dargestellt, in abgerundeten, röthlichbraunen metallglänzenden Blättchen erhalten, welche etwas löslicher in Wasser als das Kalisalz sind, in den übrigen Verhältnissen demselben gleichen.

Knallsaures Silberoxyd-Quecksilberoxyd kann sowohl durch Kochen von saurem knallsaurem Silberoxyd mit Quecksilberoxyd, als auch durch nicht zu langes Kochen von Knallsilber mit metallischem Quecksilber in Wasser erhalten worden Es krystallisirt aus der Lösung in kleinen glänzenden Nadeln.

Knallsaurer Silberoxyd-Strontian ist vollkommen der Verbindung von knallsaurem Silberoxyd-Baryt ähnlich.

Knallsaures Silberoxyd-Zinkoxyd. Durch Kochen von Knallsilber mit Zink und Wasser wird nur die Hälfte des darin enthaltenen Silbers abgeschieden und durch Zink ersetzt. Beim Abdampfen erhält man gelbe Krystalle und ein gelbes Pulver, welches letztere nicht verpufft.

Knallsaures Zinkoxyd, neutrales (Knallzink): $2ZnO . C_4N_2O_2$.

Zur Darstellung vermischt man 50 Gran Knallquecksilber mit 3 Unzen

Wasser und 100 Gran Zinkfeilspänen in einer Flasche, die man öfter umschüttelt. Die nach beendigter Einwirkung erhaltene Lösung überlässt man der freiwilligen Verdunstung, wobei sich neben einem gelben Pulver, farblose, dünne, rhomboïdale Tafeln von Knallzink abscheiden, von welchen man das gelbe Pulver abspühlen kann. (Ed. Davy[1]). Dasselbe ist geschmacklos, explodirt heftig bei 195° oder durch Stofs, so wie durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure. In Wasser ist es unlöslich, löslich in kaustischen Alkalien. Das gelbe Salz wird beim Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme erhalten, wobei, wie es scheint, sich etwas Gas entwickelt. Der Rückstand bildet eine gelbe Masse, in Gestalt einer spröden Kruste, worin kleine gelbe Krystalle sich zeigen. Wenig löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser oder in Alkohol. Es explodirt, aber nicht so heftig als das weifse Salz. — Giefst man eine Lösung von knallsaurem Zinkoxyd in eine Flasche mit Chlorgas, so scheidet sich ein ölartiger flüchtiger, nicht explodirender Körper ab, von scharfem Geruch, süfsem und zusammenziehendem Geschmack, der von Wasser nicht gelöst wird und mit Ammoniak eine seifenartige Verbindung giebt. Er röthet Lackmus erst nach einiger Zeit.

Knallsaures Zinkoxyd, saures (Zinkknallsäure). Die aus Knallquecksilber und Zink frisch bereitete Lösung von Knallzink wird durch überschüssiges Barytwasser gefällt, wobei sich viel Zinkoxyd abscheidet; nimmt man den Barytüberschuss durch Kohlensäure weg und befreit das Filtrat, welches Knallzinkbaryum gelöst enthält, durch eine passende Menge Schwefelsäure von Baryt, so enthält die von dem schwefelsauren Baryt getrennte Lösung eine reichliche Menge von Zink gelöst, und giebt mit Schwefelammonium einen Niederschlag von Schwefelzink (Fehling[2]). E. Davy hielt dieses saure Salz für die Knallsäure selbst, indem er den Zinkgehalt übersah. Er giebt an, die Flüssigkeit habe einen starken, der Blausäure ähnlichen Geruch, und einen anfangs süfsen, dann stechenden und zusammenziehenden Geschmack. In der Luft verflog die Säure bald (?); in verschlossenen Gefäfsen setzte sie unter Zersetzung ein gelbes Pulver ab. Mit Silbersalzen gab sie Knallsilber.

Durch Sättigung der Lösung mit verschiedenen Basen stellte E. Davy Salze dar, welche er für reine knallsaure hielt, welche indessen offenbar knallsaure Zinkdoppelsalze sind. Dieselben verpuffen zwischen 175 und 230°, sie sind meistens in Wasser löslich und schmecken süfsherb. Ihre Auflösung wird von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Sie verpuffen alle durch Stofs und die meisten auch durch Berührung mit Schwefelsäure. — Das Kalisalz krystallisirt in kleinen farblosen, gerad rhombischen Prismen, die beim gelinden Erhitzen gelb werden. Es bräunt Curcuma, zerfliefst an der Luft, ist unlöslich in Alkohol. — Das Natronsalz krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung und verwittert an der Luft. — Das Ammoniaksalz krystallisirt aus der syrupdicken Lösung, indem diese zu einer gelben Masse gesteht. Es wird an der Luft feucht und reagirt alkalisch. — Das Barytsalz krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in Nadeln oder vierseitigen, platten, durchsichtigen und glänzenden Prismen. Es reagirt alkalisch; löst sich in Alkohol. — Das Strontiansalz krystallisirt in feinen,

[1]) Berz. Jahrb. Bd. XII. S. 123.
[2]) Annalen der Pharm. Bd. XXVII. S. 130.

durchsichtigen Nadeln. — Das Kalksalz krystallisirt in kleinen, unbestimmbaren Krystallen, welche an der Luft feucht und in der Wärme gelb werden. Es ist in Wasser schwer löslich. — Das Magnesiasalz krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in langen, flachen, vierseitigen Nadeln. Es ist undurchsichtig, reagirt nicht alkalisch und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Explodirt durch Stofs, nicht durch Schwefelsäure. — Das Thonerdesalz wird durch Abdampfen als gelbe, unvollkommen krystallinische Masse erhalten. — Das Manganoxydulsalz trocknet zu einer zähen Masse ein. — Das Kadmiumoxydsalz krystallisirt in kleinen weifsen, undurchsichtigen Nadeln, die in der Wärme sogleich und in der Luft nach einigen Tagen gelb werden. Ist etwas in Wasser löslich. — Das Eisenoxydulsalz lässt sich wegen leichter Zersetzbarkeit nicht darstellen. — Das Nickelsalz wird durch doppelte Zersetzung nach dem Verdunsten als gelbe, oder gelbgrüne, krystallinische Kruste erhalten. In Wasser schwerlöslich, wird von Ammoniak gelöst. — Das Kobaltsalz krystallisirt in feinen, gelben Prismen, in kaltem Wasser wenig, etwas mehr in kochendem löslich, auch löslich in Ammoniak. — Das Bleisalz wird durch doppelte Zersetzung in der Wärme als feines, weifses, krystallinisches Pulver erhalten. — Das Chromoxydsalz bildet kleine gelbgrüne, explodirende Krystalle, die in Wasser sich leicht lösen. Beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Palladiumoxydul mit Knallzink, oder knallsaurem Zinkoxyd-Baryt mit schwefelsaurem Platinoxyd oder Goldchlorid werden braune, explodirende Niederschläge erhalten. Durch Fällen des Zinksalzes mit Quecksilberchlorid entsteht Knallquecksilber, das in allen Eigenschaften mit Howard's Knallquecksilber übereinstimmt. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul wird dagegen ein eisengraues, schwach explodirendes Salz erhalten. *Stkr.*

Knallsilber, Berthollet's, s. Silberoxyd-Ammoniak; — Howard's, s. knallsaures Silberoxyd.

Knallsteine hat man gewisse zu Dourgnes in Frankreich vorkommenden Steine genannt, wegen ihrer Eigenschaft, im Feuer mit Knall zu zerspringen, die sie einem Gehalt an organischer Materie verdanken.

Knallzucker s. Zucker.

Knebelit (nach v. Knebel in Jena benannt). Ein v. Döbereiner[1]) analysirtes Mineral von unbekanntem Fundorte, welches insofern von Interesse ist, als es durch seine Zusammensetzung dem Olivin (s. d.) nahe gestellt wird. Es besteht nämlich in 100 Th. aus ungefähr 32,5 Kieselerde, 32,0 Eisenoxydul und 35,0 Manganoxydul, ziemlich genau entsprechend der Formel $3FeO . SiO_3 + 3MnO . SiO_3$. In seinen übrigen Eigenschaften zeigt es jedoch keine bemerkenswerthe Uebereinstimmung mit dem Olivin. Von Chlorwasserstoffsäure wird es unter Abscheidung einer Kieselgallerte zersetzt. Es erscheint derb und dicht, löcherig und kugelig; hat eine weifse, grau-grüne, auch bräunlich rothe und braune Farbe, ein specif. Gewicht von 3,714, ist hart und

[1]) Schweigg. Journ. XXI, S. 49.

spröde, besitzt unvollkommenen muscheligen Bruch, und zeigt sich auf der Bruchfläche schimmernd bis matt. *Th. S.*

Knistersalz, ein zu Wieliczka in krystallinisch-körnigen Massen vorkommendes Steinsalz, welches die Eigenthümlichkeit besitzt, sich unter einem knisternden Geräusch in Wasser aufzulösen. Die Ursache hiervon ist eine mechanisch eingeschlossene, comprimirte Gasart, welche sich während jenes Auflösens in Bläschen entwickelt. Nach H. Rose's Untersuchungen [1]) ist dieses Gas ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Sumpfgases CH_2. *Th. S.*

Knoblauchöl. Das flüchtige Oel des Knoblauches ist eine Verbindung von Allyl (s. Suppl. S. 127) mit Schwefel. Es wird erhalten durch Destillation von sorgfältig zerstofsenen Knoblauch-Zwiebeln (*Allium sativum*) mit Wasser aus geräumigen Glaskolben. Bei Destillation in kupfernen Gefäfsen bildet sich leicht Schwefelkupfer auf der inneren Wandung des Helmes. Man erhält aus 1 Centner Zwiebeln 3—4 Unzen eines braungelben, in Wasser untersinkenden, widerlich nach Knoblauch riechenden, dickflüssigen Oeles, welches zum gröfsten Theil schon mit dem zuerst destillirenden Antheil übergeht. Das darüber stehende Wasser enthält noch eine beträchtliche Menge davon aufgelöst und wird zweckmäfsig bei der Wiederholung der Operation angewandt. Das Product kann für sich nicht ohne Zersetzung bis zu seinem Siedepunkt, der ohngefähr bei 150° liegt, erhitzt werden. Wenn die Temperatur bis 140° etwa gestiegen ist, so wird das Oel plötzlich sehr dunkel und undurchsichtig; die Masse erhitzt sich, wird dick, zähe, schwarzbraun, und, ohne dass eine Spur des Oeles überdestillirt, entwickeln sich sehr scharf riechende Dämpfe von unerträglich erstickendem Geruch. Die Rectification des Oeles muss daher im Kochsalzbade vorgenommen werden, wobei ziemlich rasch etwa $^2/_3$ des rohen Productes abdunsten und zu einem hellgelblichen, ähnlich aber weniger widerlich riechenden Oele verdichtet werden können, welches in Wasser schwer, in Aether und Alkohol leicht löslich ist. In diesem Zustande ist das Oel zwar brauchbar zur Darstellung vieler Präparate; es ist aber keineswegs reines Schwefelallyl, selbst wenn man die Rectification oft wiederholt, sondern besteht aus einem Gemenge von Allyloxyd und Allylsulfuret. Ueber die Reindarstellung dieses letzteren Körpers s. Art. Allylsulfuret (Suppl. S. 127). Von verdünnten Säuren und Alkalien wird das Oel nicht verändert. Rauchende Salpetersäure wirkt mit explosionsartiger Heftigkeit darauf ein; es entsteht Schwefelsäure und Oxalsäure, und nach vollendeter Oxydation scheiden sich auf Zusatz von Wasser weifsliche Flocken ab. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit dem Oele, welches sich darin löst, purpurfarben. Wasser scheint es daraus wieder unverändert zu fällen. Das Oel absorbirt Chlorwasserstoff in grofser Menge, wobei es tief indigblau wird. Es verliert aber diese Färbung allmälig beim Stehen an der Luft, sogleich beim Erwärmen. Die meisten Metallsalzlösungen bewirken keine Veränderung; mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Palladiumoxydullösung bilden sich eigenthümliche Verbindungen, welche im Artikel Allylsulfuret näher be-

[1]) Journ. für prakt. Chemie. XIX, S. 123.

[2]) Werthheim, Annalen der Chemie, Bd. 51. 289, Bd. 52. S. 52, Bd. 55. S. 297.

schrieben sind. Eine ähnliche Reaction bewirkt salpetersaures Silberoxyd. Aetzkali entwickelt selbst beim Erhitzen kein Ammoniak; das Oel ist sonach stickstofffrei. Mit Kalium bildet es Schwefelkalium.

Dasselbe Oel ist in dem Kraut und Samen von *Thlapsi arvense*[2]) neben Senföl (Allylsulfocyanür), auch in dem Samen von *Alliaria officinalis* und vielleicht einiger anderer Gewächse wahrscheinlich neben höheren Schwefelungsstufen des Allyls[1]) enthalten. *V.*

Knochen. Die Knochen, welche das feste Gerüst des thierischen Leibes bilden, zeigen in ihren gröberen anatomischen Verhältnissen mancherlei Verschiedenheiten, welche auch auf ihre chemische Zusammensetzung influiren. Sie stellen bald Röhren dar mit compacten Wandungen (wie in den Extremitäten), bald dagegen bilden sie feste Platten (wie am Schädel, den Darmbeinen etc.), bald endlich rundliche oder polyëdrische Formen, welche nur nach aufsen von einer dünnen, compacten Schicht bekleidet sind, inwendig aber aus lockerem Gewebe bestehen. Die Oberfläche der Knochen ist von einer gefäfsreichen, fibrösen Haut, der Beinhaut bekleidet, die inneren Hohlräume und Kanäle werden von einer zarteren Membran, der Markhaut, überzogen und enthalten eine fettreiche Substanz, das Knochenmark. Die Knochensubstanz selbst zeigt ein geschichtetes Gefüge; die einzelnen Schichten laufen concentrisch mit der Markhöhle und den Markkanälchen. Sie besteht aus einer structurlosen Grundlage, in welcher mit strahligen Ausläufern versehene Hohlräume, die sogenannten Knochenkörperchen, gelagert sind.

Die Knochensubstanz besteht, abgesehen von den die Oberfläche und die Hohlräume überziehenden Membranen und dem Marke, aus zwei Hauptbestandtheilen, einer organischen Grundsubstanz, dem Knochenknorpel, und einem anorganischen Theil, der Knochenerde.

Den Knochenknorpel kann man darstellen, wenn man den Knochen längere Zeit mit verdünnter Salzsäure behandelt. Die Kalksalze lösen sich dadurch auf, die Masse wird durchscheinend und weich, bis endlich der Knorpel allein zurückbleibt. Beim Kochen verwandelt sich derselbe schnell in eine Leimlösung, welche von suspendirtem Fett und Gefäfshäuten trübe erscheint.

v. Bibra hat den mit Alkohol und Aether von Fett befreiten Knorpel der Knochen verschiedener Thierclassen der Elementaranalyse unterworfen und Resultate erhalten, welche mit den von Scherer für die Zusammensetzung der Leim gebenden Gewebe gefundenen übereinstimmen.

Knochenknorpel

	vom Ochsen,	von Pipa,	von Flusskarpfen.
C	50,13 .	50,44 .	50,32
H	7,07 .	7,08 .	7,22
N	18,44 .	18,21 .	18,42
O	24,34 .	24,23 .	24,00

Der Schwefelgehalt betrug im Mittel von acht Bestimmungen 0,216 Procent.

Die anorganischen Bestandtheile der Knochen gehören theils dem Blute und der in den Markkanälchen vorhandenen Flüssigkeit an, sind

[1]) Pless, Annalen der Chemie, Bd. 58. S. 36.

also nicht wesentlich, und zu diesen gehören die in Wasser löslichen Alkalien nebst dem Eisen, theils dagegen bilden sie constituirende Theile des Knochens, die Knochenerde, bestehend aus Kalk- und Talkerdesalzen. Der Hauptbestandtheil der Knochenerde ist die phosphorsaure Kalkerde, eine basische Verbindung, deren Zusammensetzung lange Zeit zweifelhaft blieb. Berzelius glaubte für dies Kalksalz einen ganz eigenen Sättigungsgrad ($3 CaO . 3 PO_5$) annehmen zu müssen, weil diese Verbindung aus Lösungen, welche Kalkerde und Phosphorsäure enthalten, durch Ammoniak gefällt wird. Später fand indess Berzelius, dass bei überschüssiger Kalkerde oder bei längerer Einwirkung des Aetzammoniaks das basischere Salz $3 CaO . PO_5$ niederfällt. In neuester Zeit haben W. Heintz und H. Rose[1]) dargethan, dass für die Knochenerde die Formel $3 CaO . PO_5$ die richtige sey.

Man hat die Frage aufgeworfen, ob das Kalkphosphat chemisch an den Knorpel gebunden oder blofs mechanisch in demselben vertheilt sey. Frerichs erhielt aus den gemengten Auflösungen von Knochenleim und Knochenkalk in Salzsäure durch Ammoniak Niederschläge, worin der Gehalt an Leim 28,2 — 27,4 — 24,4 Procent betrug. v. Bibra fand 24,7 — 23,5 Procent. Nach der Mulder'schen Formel des Leims müssen darin 26,2 Procent enthalten seyn. Die Sache lässt sich vorläufig nicht mit einiger Sicherheit entscheiden.

Neben der phosphorsauren Kalkerde enthalten die Knochen noch Talkerde, welche ebenfalls gewöhnlich als phosphorsaure berechnet wird. Ob dieselbe als solche im Knochen vorkommt, oder als kohlensaure Verbindung, ist, wie schon Berzelius hervorhob, schwer zu entscheiden, weil bei Gegenwart von phosphorsaurer Kalkerde die Talkerde auf Zusatz von Ammoniak stets, wenigstens zum Theil, als phosphorsaure niederfällt, mag sie als solche oder als andere Verbindung in der Lösung vorhanden seyn. Es ist wahrscheinlich, dass ein Theil der Talkerde als phosphorsaure in den Knochen sich findet, ob alle, ist sehr zu bezweifeln, weil die Verwandtschaft der Kalkerde und die der Magnesia zur Phosphorsäure ihrer Intensität nach wenig verschieden ist.

Ein Theil der Kalkerde ist in den Knochen an Kohlensäure gebunden. Die Menge derselben in Verhältniss zu den Erdphosphaten bleibt in den verschiedenen Thierclassen nicht immer dieselbe.

Ein constanter Begleiter der eben angegebenen Erden ist das Fluorcalcium. Rees und noch in neuerer Zeit Girardin und Preisser, haben die Gegenwart dieser Verbindung für frische Knochen in Abrede gestellt und auf die fossilen beschränken zu müssen geglaubt. Die Angabe von Berzelius und Morichini, welche Fluorcalcium hier zuerst beobachteten, ist indess von Erdmann, Marchand, Heintz und vielen Anderen bestätigt, und noch neuerdings hat v. Bibra in den frischen Knochen der verschiedenen Thierclassen Fluor nachgewiesen. Kieselerde wurde spurenweise durch v. Bibra in der Knochensubstanz gefunden.

Orfila und Couërbe haben in den Knochen von Menschen und Thieren Arsenik beobachtet. Auch Dévergie will diese Substanz in allen von ihm untersuchten Knochen gefunden haben. Lehmann suchte sie vergebens in Menschenknochen, welche lange begraben waren. Auch

[1]) Bericht der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Februar 1850, S. 50—53.

v. Bibra konnte keine Spur davon finden. Arsenik war indess nachweislich, wenn die Thiere längere Zeit kleine Gaben dieses Giftes mit dem Futter erhalten hatten. Es ist möglich, dass, wie Lehmann meint, dem Organismus in einzelnen Fällen mit dem phosphorsauren Kalk Arsensäure, gebunden an Kalk, in der Nahrung zugeführt werde, welche in geringen Mengen ohne Nachtheil vertragen wird. Das häufige Vorkommen der letzteren Verbindung macht dies nicht unwahrscheinlich. Fourcroy und Vauquelin wollen in den Ochsenknochen auch Thonerde beobachtet haben: dieselbe ist jedoch später von Niemandem mehr angetroffen. Nur Marchand führt sie als Bestandtheil der Fischknochen auf. Ein Theil der anorganischen Elemente der Knochen, ist, wie schon oben angedeutet wurde, für die Zusammensetzung dieser Gebilde weniger wesentlich, obgleich er constant vorkommt. Er gehört nämlich gröfstentheils dem Blute und der Flüssigkeit in den Markkanälchen an. Hierhin müssen gerechnet werden: das kohlensaure Natron, das Chlornatrium und das schwefelsaure Natron nebst dem Eisen. Ein Theil der Schwefelsäure verdankt ihren Ursprung dem Schwefelgehalt des Knorpels. Auffallend ist, dass Kali bisher nicht gefunden wurde.

Die Mengenverhältnisse der eben angegebenen Bestandtheile der Knochen erleiden mancherlei Schwankungen, je nach der Gattung der Thiere, nach deren Alter und dem Körpertheil, welchem der Knochen angehört. Die erste vollständige Analyse lieferte Berzelius. Er fand:

	Menschen-knochen.	Ochsen-knochen.
Knorpel, in Wasser löslich	32,17	33,30
Gefäfse	1,13	
Phosphorsaure Kalkerde mit wenig Fluorcalcium	53,04	57,35
Kohlensaure Kalkerde	11,30	3,85
Phosphorsaure Talkerde	1,16	2,05
Natron mit sehr wenig Kochsalz	1,20	3,45
	100,00	100,00

In neuerer Zeit wurden zahlreiche Untersuchungen angestellt von Rees [1]), Sebastian [2]), Lassaigne [3]), Marchand [4]), Nasse [5]), Frerichs [6]), Lehmann, v. Bibra [7]) u. A., so dass eine ziemlich vollständige Uebersicht über die Zusammensetzung des Knochengerüstes der Menschen und Thiere vorliegt.

Was zunächst die Menschenknochen betrifft, so fand Rees in den verschiedenen Theilen des Skeletts eines erwachsenen Mannes und eines neugeborenen Kindes folgende Verhältnisse der organischen zu den anorganischen Theilen:

[1]) Lond. and Edinb. phil. mag. 1838.
[2]) Nat. Tydschrift 1838. T. I. p. 4.
[3]) Journ. de Chim. méd. S. IV. p. 366.
[4]) Journ. f. prakt. Chemie. Oct. 1842.
[5]) Ibid. Nov. 1842.
[6]) Annalen der Chemie. Bd. 43. S. 251.
[7]) Chemische Untersuchung über Knochen und Zähne. Schweinfurt 1844.

	Erwachsener Mann.		Neugeborenes Kind.	
	organ. Bstdth.	anorgan.	organ. Bstdth.	anorgan.
Tibia . . .	39,99	60,01	43,48	56,52
Femur . . .	87,51	62,02	42,49	57,51
Humerus . .	36,98	63,02	41,92	58,08
Fibula . . .	39,98	60,02	44,00	56,00
Ulna . . .	39,49	60,51	42,41	57,59
Os tempor. .	36,50	63,50	—	—
Costa . . .	42,51	57,49	46,25	53,75
Clavicula . .	42,48	58,52	43,25	56,75
Os ilium . .	41,21	58,79	41,50	58,50
Omoplata . .	45,49	54,51	43,40	56,60
Sternum . .	44,00	56,00	—	—
Os metatarsi .	53,47	66,52	—	—

Diese von Rees erhaltenen Resultate stimmen nicht genau mit denen, zu welchen neuere Untersuchungen führten, überein. Es scheint, dass eine vollständige Austrocknung, welche nur, wenn die Knochen fein gepulvert und längere Zeit einer Temperatur von 120⁰—130⁰ ausgesetzt werden, zu erreichen ist, nicht Statt hatte. Frerichs erhielt höhere Zahlenwerthe für die anorganischen Bestandtheile, auch fand er die Zunahme der Kalksalze mit dem Alter weit beträchtlicher.

	Organ. Subst.	Anorgan. Theile.
Humerus Ulna (Fötus von 8 Monaten)	36,2	63,2
Os parietale (Kind von 3 Jahren) . .	33,7	66,3
Maxilla infer. (Kind von 3 Jahren) .	37,2	62,8
Radius (Knabe von 10 Jahren) . .	34,5	65,5
Für die Knochen eines Erwachsenen.		
Os parietale	31,5	68,3
Pars petrosa oss. temp.	29,8	70,2
Maxilla infer.	32,0	68,0
Sternum	35,3	64,7
Costa	34,7	65,3
Humerus	31,7	68,3
Radius	33,7	66,3
Tibia	34,5	65,5
Fibula	33,5	66,5
Os metatarsi	34,1	65,9
Patella	36,3	63,7
Corp. vert. lumb.	39,5	60,5

Vollständige Analysen gesunder Menschenknochen (von einem 40jährigen Selbstmörder) lieferte Lehmann:

	Humerus.	Radius.	Ulna.
Phosphors. Kalkerde und Fluorcalc.	56,61	53,25	53,98
Kohlensaure Kalkerde	9,20	9,76	9,51
Phosphorsaure Talkerde	1,08	1,06	1,07
Kochsalz	0,37	0,36	0,40
Natron	1,35	1,36	0,98
Organ. Materie	31,52	33,76	33,23
Verlust	0,87	0,75	0,83
	100,00	100,00	100,00

(Zu Seite 385.)

	Anorganische Substanz.	Organische Substanz.	Phosphors. Kalk u. Fluorcalcium.	Kohlensaure Kalkerde.	Phosphors. Magnesia.	Alkalische Salze.	Knochenknorpel.	Fett.
Männlicher Fötus von 7 Monaten.								
Fem., Tibia, Humerus	59,1—59,6	40,3—40,8	53,1—53,4	3,0—3,1	1,9—2,1	1,0	40,3—40,8	Spuren
Weiblicher Fötus von 7 Monaten.	64,5—65,4	34,5—35,5	56,9—57,6	5,7—5,9	0,9—1,1	0,6—0,7	34,0—34,7	0,5—0,9
Knabe von 2 Monaten.								
Tibia	65,32	34,68	57,54	6,02	1,03	0,73	33,86	0,82
Atlas	64,07	35,93	56,35	6,07	1,00	1,65	34,92	1,01
Knabe von ¾ Jahr.								
Femur	56,43	43,57	48,11	6,12	0,97	1,23	41,71	1,86
Humerus	58,58	41,42	50,15	6,13	1,00	1,30	39,53	1,89
Tibia	56,58	43,42	48,55	5,79	1,00	1,24	41,50	1,92
Radius	52,52	47,48	45,38	5,14	0,93	1,07	45,65	1,83
Ulna	56,51	43,49	48,06	6,20	1,01	1,24	41,70	1,79
Costa	49,30	50,70	42,32	5,00	0,89	1,09	48,55	2,75
Scapula	49,71	50,29	42,61	5,08	0,92	1,10	48,36	1,93
Knabe von 5 Jahren.								
Femur	67,80	32,20	59,96	5,91	1,24	0,69	31,28	0,92
Tibia	67,71	32,29	59,74	6,00	1,34	0,63	31,34	0,95
Mädchen von 19 Jahren.								
Femur	67,85	32,15	54,78	10,90	1,34	0,83	31,13	1,00
Humerus	67,71	32,29	54,84	10,82	1,26	0,79	31,37	0,92
Weib von 25 Jahren.								
Femur, Tibia, Fibula, Ulna, os occipitis	68,4—68,8	31,2—31,6	57,1—57,7	8,7—8,9	1,5—1,7	0,6	29,1—29,8	1,4—2,0
Humerus	69,25	30,75	58,03	9,04	1,59	0,59	29,66	1,09
Clavicula	67,51	32,49	56,35	8,88	1,69	0,59	30,66	1,83
Costa	64,57	35,43	52,91	8,66	1,40	0,69	33,06	2,37
Sternum	51,43	48,57	42,63	7,19	1,11	0,50	46,57	2,00
Scapula	65,48	34,62	54,76	8,58	1,53	0,51	32,90	1,73
Vertebrae	54,25	45,75	44,28	8,00	1,44	0,53	43,44	2,32
Os innominatum . . .	59,97	40,03	49,72	8,08	1,57	0,60	38,26	1,77
Mann zwischen 25 und 30 Jahren.								
Femur, Tibia, Humerus, Ulna	68,0—69,4	30,5—31,9	58,9—59,8	7,0—7,7	1,0—1,3	0,6—0,7	29,2—30,4	1,2—1,5
Os occipitis	68,73	31,27	58,43	8,00	1,40	0,90	29,92	1,35
Costa	63,99	36,01	55,66	6,46	1,07	0,62	33,97	2,04
Weib von 78 Jahren.								
Femur	66,81	33,19	57,36	7,48	1,10	0,97	32,16	0,93
Mann v. 58 Jahren.								
Femur								
a) compacte } Substanzen . .	68,53	31,47	58,23	8,35	1,03	0,92	31,47	
b) spongiöse } Substanzen . .	64,18	35,82	42,82	19,37	1,00	0,99	35,82	

	Femur.	Fibula.	Tibia.
Phosphors. Talkerde und Fluorcalc.	58,93	52,99	53,12
Kohlensaure Kalkerde	9,28	9,33	9,35
Phosphorsaure Talkerde	1,09	1,06	1,07
Kochsalz	0,40	0,37	0,39
Natron	1,07	1,09	1,12
Organ. Materie	34,15	33,94	34,51
Verlust	0,71	0,94	0.92
	100,00	100,00	100,00

Die gröſste consequent durchgeführte Arbeit über Knochen von Menschen und Thieren, welche die sicherste Grundlage für allgemeinere Folgerungen darstellt, verdanken wir von Bibra[1]). In 100 Th. Knochen von Menschen fand derselbe: (folgt die beistehende Tabelle)

Knochen von Thieren.

A. Säugethiere.

Die verschiedenen Ordnungen der Säugethiere zeigen in Bezug auf den Gehalt ihrer Knochen an organischen und anorganischen Bestandtheilen keine wesentlichen Unterschiede. v. Bibra fand für die Schenkelknochen folgende Verhältnisse:

	Organ.	Anorgan. Bstdthle.
Nager (mit Ausnahme von Lepus)	30	: 70
Hase	27,1—25,0	: 75,0—72,9
Wiederkäuer	31—30	: 69—70
Pachydermen	31,6	: 69,4
Krallenfüſser.		
a. Langgestreckte . . .	30.83	: 69,17
b. Sanguinarien	30,86	: 69,14
c. Feles	29,33	: 70,67
d. Canes	31,63	: 68,37
e. Sohlengänger	29,49	: 70,51
f. Insektenfresser	32,59	: 67,41
Plattfüſser	36,00—30,17	: 64,00 : 69,83
Daumfüſser	35,20—28,42	: 64,79—71 : 58

B. Vögel.

Für die Knochen der Vögel ergab sich, wenn man den Humerus als Vergleichungspunkt wählt, folgender Gehalt an anorganischen Stoffen:

a. Klettervögel .	68,64	Proc.
b. Gangvögel . .	70,24	»
c. Raubvögel . .	69,70	»
d. Scharrvögel .	75,8	»
e. Wadvögel . .	74,01	»
f. Schwimmvögel .	72,12	»

[1]) v. Bibra Chemische Untersuchungen über die Knochen und Zähne des Menschen und der Wirbelthiere. Schweinfurt 1844.

C. Reptilien.

	Anorgan. Subst.
Frösche . .	61,3—64,5 Proc.
Salamander .	51,7—58,2 »
Schlangen .	68,9 Proc.
Eidechsen .	57,3 »
Schildkröten	67,0 »

D. Fische.

Die Knochen der Fische besitzen im Allgemeinen weniger anorganische Substanz, als die der warmblütigen Thiere. Die Zahlenverhältnisse wechseln hier indess sehr beträchtlich, so dass sich wenig Durchgreifendes feststellen lässt. Auch die Eintheilung in Knorpel- und Grätenfische giebt keine sicheren Anhaltspunkte, weil manche Knorpelfische mehr anorganische Bestandtheile enthalten, als einige Grätenfische.

a. Knorpelfische.	
Petromyzon . .	1,66 Proc.
Squalus . . .	46,82 »
b. Grätenfische.	
Muraena anguilla	51,62 Proc.
Gadus morrhua .	65,76 »
Salmo Salar . .	64,37 »
Perca fluvialis .	59,40 »

Aus den bisher durch die Analyse gewonnenen Thatsachen dürften sich folgende Schlussfolgerungen ergeben:

1) In der Jugend enthalten die Knochen weniger anorganische Bestandtheile, als im Alter. Ob eine gleichmäfsig mit den Jahren fortschreitende Zunahme stattfindet, ist noch nicht erwiesen.

2) Die Röhrenknochen enthalten im Allgemeinen mehr Kalksalze, als die kurzen Knochen. Unter den Röhrenknochen zeigt das Femur den stärksten Gehalt.

3) Knochen von Organen, welche bedeutenden Anstrengungen unterworfen sind oder welche häufig gebraucht werden, sind reicher an anorganischen Bestandtheilen, als andere (vergl. besonders die Knochen der Vögel).

4) Das gegenseitige Verhältniss der phosphorsauren Kalkerde zur kohlensauren ist kein constantes. Es wechselt nach der Thiergattung: die Menge der kohlensauren Kalkerde ist etwas gröfser bei den Pflanzenfressern, als bei den Fleischfressern; gröfser aufserdem in den spongiösen, als in den compacten Knochen.

5) Die in Wasser löslichen Salze zeigen weder nach der Thiergattung, noch nach dem Alter wesentliche Differenzen.

6) Der Fettgehalt der Knochen ist abhängig von dem gröfseren oder geringeren Fettgehalt des Gesammtorganismus.

Kranke Knochen.

Unter pathologischen Verhältnissen, besonders unter dem Einflusse chronischer Dyskrasieen, erleidet das Knochensystem wesentliche

Veränderungen in seiner Zusammensetzung. Bei Rhachitis nimmt die Menge der Kalksalze beträchtlich ab, die des Fettes vermehrt sich.

Marchand fand im Femur eines an Rhachitis leidenden Kindes folgende Bestandtheile:

Knorpel	72,20
Fett	7,20
Kalkphosphat . . .	14,78
Phorphors. Talkerde	0,80
Kohlens. Kalkerde .	3,00
Schwefels. Kalkerde, Schwefels. Natron .	1,02
Fluorcalcium, Kochsalz, Eisen .	1,00

J. Davy erhielt für das Femur eines Rhachitischen nur 37,8 Proc. anorganischer Stoffe. Ragsky für den Humerus 18,88 Proc. Auch die Knorpelsubstanz verändert sich hierbei sehr oft. Marchand erhielt beim Kochen weder Glutin, noch Chondrin, Ragsky schwach gelatinirendes Glutin.

Aehnlich ist das Verhalten der Knochen in der Osteomalacie. Bogner analysirte das Femur eines 32jährigen osteomalacischen Mannes, er fand:

Phosphors. Kalkerde .	23,50
Kohlens. Kalkerde . .	0,97
Phosphors. Talkerde .	5,07
Knorpel u. Gefäſse . .	69,77
Natron, Eisen u. Verlust	0,69

Auch bei der Zerstörung der Knochen durch Caries nimmt, nach den Erfahrungen von Valentin und v. Bibra, der Kalkgehalt ab.

Die bei Knochenbrüchen sich bildende Callusmasse ist ärmer an Kalksalzen, als der Knochen selbst. Für die Exostosen scheint dasselbe zu gelten.

Fossile Knochen.

Die Knochen erhalten sich von allen thierischen Gebilden am längsten; es giebt Knochenüberreste von vorweltlichen Thieren, deren Knorpel noch in dem Zustande sich befindet, dass er beim Kochen Gallerte bildet. Gimbernat bereitete aus Mammuthknochen vom Ohio Gelée, welche als Speise noch brauchbar war. v. Bibra zog die Kalksalze aus fossilen Knochen vom *Ursus spelaeus* mit Salpetersäure aus. Als der Knorpel bei 100° getrocknet wurde, bildete derselbe mit dem wenigen noch imbibirten Wasser sofort eine zähe Leimmasse. Der Elementaranalyse unterworfen, zeigte dieser Knorpel dieselbe Zusammensetzung wie der frische. In anderen Fällen ist dagegen der Knorpel verschwunden und in eine unbestimmte huminartige Substanz umgewandelt.

Ueber die Zusammensetzung der fossilen Knochen lässt sich wenig Allgemeingültiges sagen, weil die Veränderungen, welche der Knochen erleidet, von dem Alter, der Lagerung, der vollkommenen oder unvollkommneren Infiltration mit fremdartigen Substanzen abhängen. Phosphorsaure Kalkerde und Talkerde kommen in allen vor, ebenso der

kohlensaure Kalk und Fluorcalcium. Den Gehalt an Florcalcium fand man fast constant ansehnlich vermehrt, oft auch den an kohlensaurer Kalkerde. Die letztere, sowie Thonerde, Kieselerde, Eisenoxyd und Oxydul, Mangan, Kupfer etc., verdanken ihren Ursprung der Infiltration. Woher die Vermehrung des Fluorcalciums rührt, ist nicht genügend erwiesen.

Vauquelin fand in fossilen Knochen vom Montmartre:

Phosphors. Kalkerde . .	65
Kohlens. Kalkerde . .	7
Schwefels. Kalkerde . .	18
Wasser, Spuren von thierischer Materie . . .	10
	100

Marchand analysirte die Knochen des *Ursus spelaeus* aus der Gailenreuther Höhle:

Phosphors. Kalkerde . . .	62,11	56,01
Fluorcalcium	2,12	1,96
Kohlens. Kalkerde	13,24	13,12
Phosphors. Talkerde . . .	0,50	0,30
Schwefels. Kalkerde . . .	12,25	7,14
Kieselsäure	2,12	2,15
Eisenoxyd, Manganoxyd	2,12	2,00
Thierische Materie . . .	4,20	16,24
Natron und Verlust . . .	1,34	1,08
	100,00	100,00

Stokes und Apjohn fanden in einer Rippe von *Cervus megaceros* aus Irland:

Phosphors. Kalkerde und Fluorcalcium .	43,45
Kohlens. Kalkerde . .	9,14
Kieselerde	1,14
Eisenoxyd	1,02
Thierische Materie . .	42,87
Wasser u. Verlust . .	2,38

Girardin und Preisser beobachteten an der Oberfläche fossiler Knochen Krystalle von anderthalb basisch phosphorsaurem Kalk in Form kleiner sechsseitiger Prismen, deren Entstehung sie von einem Zerfallen der Knochenerde in eine neutrale und anderthalb basische phosphorsaure Verbindung herleiten. v. Bibra hat ähnliche Krystalle gesehen, jedoch nicht analysirt. *F.*

Knochenasche werden die anorganischen Bestandtheile genannt, welche beinahe weifs von Farbe, in der Form der Knochen zurückbleiben, wenn man Knochen zwischen Kohlen so lange erhitzt, bis die organische Substanz völlig herausgebrannt ist. Sie besteht hauptsächlich aus phosphorsaurem Kalk, Magnesia, kohlensaurem Kalk und Fluorcalcium, mit etwas Chlornatrium und schwefelsaurem Natron, herrüh-

rend von den anorganischen Bestandtheilen des Knorpels und der Säfte (s. d. Art. Knochen). *V.*

Knochenerde wird der basisch phosphorsaure Kalk genannt, in dem Sättigungsgrade, wie er in den Knochen enthalten ist, der Formel $8\,CaO\,.\,3\,PO_5$ entsprechend. *V.*

Knochenfett, Markfett, *suif d'os, petit suif.* Wird aus den Röhrenknochen durch Auskochen mit Wasser gewonnen; je reinlicher dabei verfahren wird und je frischer das Fett ist, desto reiner wird es erhalten. Es erstarrt körnig, schmilzt bei 45° C., soll 24 Olein auf 76 Stearin enthalten. Es dient zum Einfetten von Maschinentheilen; aus ganz frischen Knochen gewonnen, mit gleichviel Schweineschmalz vermengt und bis zum Erkalten gerührt, mit wohlriechendem Oel versetzt, als Pomade. Die schlechteren Producte aus älteren Knochen werden in der Seifensiederei verwendet. *V.*

Knochengallerte s. Leim.

Knochenglas s. Beinglas und Glas.

Knochenkohle s. Beinschwarz.

Knochenmehl werden die für die Zwecke der Landwirthschaft zum Düngen auf besonderen Mühlen in Pulver verwandelten rohen Knochen genannt. *V.*

Knochenöl s. Thieröl.

Knochensäure i. e. Phosphorsäure.

Knoppern heifsen die Auswüchse, welche sich durch den Stich eines Insects (*Cynips quercus calycis*) aus dem Safte junger Eicheln bilden. Sie haben fast das Ansehen der Galläpfel, erreichen aber oft die Gröfse einer Wallnuss und zeigen nicht selten an einer Seite die Eichel, woraus sie entstanden sind. Ihre Anwendung in der Technik beruht auf ihrem Gehalt an Gerbstoff.

Orientalische Knoppern heifsen die Fruchtschalen von *Quercus Aegilops.* Der darin enthaltene Gerbstoff zeigt, nach Stenhouse, ein abweichendes Verhalten, indem er nur wenig durch Schwefelsäure gefällt wird und bei der trockenen Destillation keine Pyrogallussäure liefert. *Wp.*

Knorpel sind Formbestandtheile des thierischen Organismus, von denen man ihrem feineren Bau nach zwei Arten unterscheidet, die wahren Knorpel und die Faserknorpel. Die ersteren bestehen aus einer glasartig durchscheinenden amorphen Grundlage, in welcher mit einer durchsichtigen Substanz gefüllte Hohlräume eingebettet liegen, welche einen oder mehr Zellenkerne oder auch junge Zellen enthalten. Nicht selten findet man auch darin Fetttröpfchen. Bei den letzteren sind die Zellen, statt mit amorpher Zwischensubstanz, von Fasern umgeben.

Die wahren Knorpel, zu denen die Rippenknorpel, die Knorpel des Kehlkopfs, mit Ausnahme des Kehldeckels, die Luftröhre und Bronchien gehören, geben, wenn sie fein zerschnitten mit kaltem Wasser extrahirt werden, eine geringe Menge unbestimmter Extractivstoffe und Salze ab. Bei länger fortgesetztem Kochen lösen sie sich zu einer trüben Flüssig-

keit auf. Die Trübung rührt von ungelöst gebliebenen Zellenkernen und Fett her; das Aufgelöste besteht aus Chondrin. Aufser dem Chondrin, nebst geringen Mengen von Fett, unbestimmten Extractivstoffen und der Substanz der Zellenkerne, enthalten die wahren Knorpel noch anorganische Bestandtheile, welche, nach Fromherz und Gugert, 3,402 Proc. der bei 100° getrockneten Substanz ausmachen. Mulder fand im klar filtrirten Chondrin 3,5 Proc. Salze. 100 Th. der Asche bestanden, nach Fromherz, aus:

Kohlens. Natron . . .	35,068
Schwefels. Natron . . .	24,241
Chlornatrium	8,231
Phosphors. Natron . . .	0,925
Schwefels. Kalk	1,200
Kohlens. Kalk	18,372
Phosphors. Kalk . . .	4,056
Phosphors. Talkerde . .	6,908
Eisenoxyd und Verlust .	0,999

Der Schwefelsäuregehalt rührt von dem bei der Verbrennung oxydirten Schwefel des Knorpels her. Verdeil und Walther bestimmten die Menge dieses Schwefels zu 0,676 und 0,627 Proc.

Die Faserknorpel, zu welchen der Kehldeckel, die Knorpel des Ohrs, die Zwischenwirbelbänder etc. gehören, lösen sich beim Kochen nur zum geringen Theil auf. Die elastischen Fasern derselben bleiben nämlich unverändert, nur die Zellen lösen sich allmälig und geben kleine Mengen Chondrins. *F.*

Knorpelleim s. Chondrin.

Kobalt, Cobalt, Cobaltum. Einfacher metallischer Körper. Chemisches Zeichen: Co. Atomgewicht: 368,99.

Die Anwendung der Kobalterze zum Blaufärben des Glases scheint schon den alten Griechen und Römern bekannt gewesen zu seyn, da man in antiken blauen Glasflüssen Kobaltoxyd gefunden hat. Die meisten derselben sind jedoch durch Kupferoxyd gefärbt, und die Anwendung der Kobalterze zur Fabrikation der Smalte datirt erst aus der Mitte des 16. Jahrhunderts, um welche Zeit dieselbe in Sachsen eingeführt wurde. Der Umstand, dass man den Kobalterzen lange Zeit keine Benutzung abzugewinnen wusste, scheint zur Entstehung des Namens Kobalt Veranlassung gegeben zu haben. Die abergläubischen Bergleute des Mittelalters glaubten nämlich, ein Berggeist oder Kobold treibe sein Spiel mit ihnen, indem er sie die schweren und metallglänzenden und daher viel versprechenden, und doch nicht benutzbaren Kobalterze auffinden liefse. Das metallische Kobalt wurde zuerst i. J. 1733 von dem schwedischen Chemiker Brandt dargestellt, jedoch noch im unreinen Zustande. Thénard, Proust, Laugier, Berzelius, Winkelblech, Beetz u. A. haben es darauf im reinen Zustande kennen gelehrt oder seine Verbindungen untersucht.

Gediegen hat man das Kobalt bis jetzt nur im Meteoreisen angetroffen. Es ist darin hauptsächlich mit Eisen und Nickel verbunden, macht aber gewöhnlich die geringste Menge (0,2 bis 1 Proc.) desselben aus. In der Erde findet es sich hauptsächlich in Verbindung mit Arsenik und

Schwefel. Seine häufigsten Erze sind der Speiskobalt ($CoAs$) und der Kobaltglanz ($CoAs + CoS_2$), ersterer u. a. bei Schneeberg und Annaberg in Sachsen, Joachimsthal in Böhmen, Riechelsdorf in Hessen, letzterer vorzüglich zu Tunaberg in Schweden, zu Skutterud im Kirchspiel Modum in Norwegen, zu Querbach in Schlesien etc. vorkommend. Weniger häufiger sind der Kobaltkies (Co_2S_3 oder $CoS . Co_2S_3$) und das Hartkobalterz oder Tesseralkies (Co_2As_3). Aufserdem kommt das Kobalt vor als Kobaltblüthe (wasserhaltiges arseniksaures Kobaltoxydul), rother (arsenigsaures Kobaltoxydul) und brauner Erdkobalt (Gemenge von wasserhaltigem arseniksauren Kobaltoxydul, Eisenoxyd und Kalk), Kobaltschwärze, schwarzer Erdkobalt (Kobaltoxydul mit Mangansuperoxyd und Wasser verbunden) und Kobaltvitriol (schwefelsaures Kobaltoxydul) vor, welche Mineralien die genannten Erze in geringerer Menge begleiten, und zum Theil erst durch chemische Umwandlung aus denselben entstanden sind. Das Kobalt ist in seinen Erzen gewöhnlich von Nickel und Eisen begleitet, was damit zusammenhängt, dass diese drei Metalle einander in ihren Verbindungsverhältnissen sehr ähnlich sind und sich daher gegenseitig in Verbindungen vertreten können. Die Nickelerze enthalten daher auch gewöhnlich mehr oder weniger Kobalt, und das Zusammenvorkommen beider Metalle ist so allgemein, dass man selten oder nie das eine antrifft, ohne wenigstens auch Spuren des anderen zu finden. In den eisenhaltigen Mineralien ist ebenso zuweilen ein Theil des Eisens durch Kobalt ersetzt, z. B. im Arsenikkies. Nach Völker enthalten auch Manganfossilien, z. B. Braunstein, sehr häufig Kobalt.

Zur Darstellung des Kobalts dient gewöhnlich Speiskobalt oder Kobaltglanz, oder überhaupt verschiedene, Arsenik, Schwefel, Nickel und Eisen enthaltende Kobalterze. Diese Erze sind oft mit Wismuth, Kupfer-, Blei-, Silbererzen etc. gemengt, die nicht mechanisch davon geschieden werden können. Das Kobalt muss daher durch chemische Mittel von allen diesen Stoffen befreit werden, und seine Reindarstellung ist deshalb ein ziemlich umständlicher Process. Am meisten Schwierigkeit macht die Abscheidung des Arseniks und des Nickels. Zur Abscheidung des ersteren giebt es hauptsächlich folgende drei brauchbare Methoden, von denen die letzte zugleich auch das Nickel und Eisen beseitigt.

1) Das Erz wird, z. B. in einer Muffel, möglichst gut geröstet, um einen grofsen Theil des Arseniks als arsenige Säure zu verflüchtigen, und ein oxydirtes, wesentlich aus basisch arsenig- und arseniksauren und schwefelsauren Salzen bestehendes Product zu erhalten, so dass man nicht nöthig hat, die Oxydation durch Salpetersäure zu bewirken. Statt das Erz selbst zu rösten, kann man auch das unter dem Namen Zaffer oder Safflor im Handel vorkommende Gemenge von geröstetem Kobalterz und Quarz anwenden. Die geröstete Masse wird mit Salzsäure ausgezogen, bis der ungelöste Rückstand kobaltfrei ist, was man durch eine Probe mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr erkennt. Sollte dies wegen noch vorhandener unoxydirter Theile durch Salzsäure nicht zu erreichen seyn, so wird zuletzt etwas Salpetersäure hinzugefügt. Die filtrirte Lösung wird (unter einem Dampffang, weil Chlorarsenik sich verflüchtigen kann) stark abgedampft und erkalten gelassen, wobei sich viel arsenige Säure abscheidet. Die davon getrennte Flüssigkeit verdünnt man wieder mit Wasser. Man kann nun durch Schwefelwasser-

stoffgas den Rest des Arseniks und die übrigen dadurch fällbaren Metalle daraus niederschlagen, dies ist indess, weil das Arsenik noch in grofser Menge vorhanden ist und sich nur langsam ausscheidet, eine widerwärtige Operation. Es ist dann jedenfalls gut, die Flüssigkeit zuvor mit schwefliger Säure zu kochen, um die vorhandene Arseniksäure zu arseniger Säure zu reduciren. Besser ist es aber, nach Berthier[1]), das Arsenik wenigstens gröfstentheils als arsenigsaures Eisenoxyd niederzuschlagen. Zu diesem Zweck vermischt man die Lösung mit so viel von einem Eisenoxydsalz, dass bei unvollständigem Neutralisiren mit einem Alkali ein bräunlich-weifser Niederschlag (arsenigsaures Eisenoxyd mit Eisenoxydhydrat) ausgeschieden wird, und fällt dann die ganze Flüssigkeit unter beständigem Umrühren mit kohlensaurem Kali, so lange der Niederschlag noch diese Farbe besitzt, und bis eine Probe der filtrirten Flüssigkeit schon mit einer kleinen Menge von kohlensaurem Kali einen röthlichen (kobalthaltigen) Niederschlag giebt. Bei hinreichender Menge des Eisenoxyds und richtig getroffenem Zusatz des Alkali wird die arsenige Säure fast vollständig gefällt, ohne dass in erheblicher Menge Kobalt mit niedergeschlagen wird. Die filtrirte Flüssigkeit wird dann zur Entfernung des Restes von Arsenik, so wie des Wismuths, Kupfers etc. mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen.

2) Nach Wöhler mischt man das ungeröstete, aber fein geriebene Erz mit 3 Th. Potasche und 3 Th. Schwefel und schmilzt die Mischung in einem bedeckten irdenen Tiegel, bis die Gasentwickelung aufhört und die Masse ruhig fliefst. Dabei werden die Metalle in Sulfurete verwandelt und aus der Potasche entsteht Schwefelkalium, welches sich mit dem Schwefelarsenik verbindet, und damit ein lösliches Salz (Kaliumsulfarseniat) bildet, so dass das Arsenik nachher durch Wasser ausgezogen werden kann. Beim Zusammenschmelzen darf die Hitze nicht so stark seyn, dass das Schwefelkobalt zusammensintert oder schmilzt, weil es dann Antheile von dem arsenikhaltigen Schwefelkalium einschliefst und nicht so gut auszuwaschen ist. Nach dem Erkalten wird die Masse zerschlagen und mit Wasser gekocht, welches dann Kaliumsulfarseniat, Schwefelkalium und schwefelsaures Kali auflöst und Schwefelkobalt, gemengt mit Schwefelnickel, Schwefeleisen, Schwefelwismuth u. s. w. als metallglänzendes, krystallinisches Pulver ungelöst lässt. Man giefst die Flüssigkeit davon ab und wäscht es durch wiederholtes Aufgiefsen von Wasser und Decantiren, bis alle lösliche Theile entfernt sind. Gewöhnlich ist es dann zwar von dem gröfsten Theil, aber noch nicht von allem Arsenik befreit, indem das Kobalt hartnäckig einen Antheil Arsenik zurückhält. Durch nochmaliges Schmelzen mit Potasche und Schwefel und Auslaugen mit Wasser kann es noch mehr davon befreit werden. Wirksamer ist es aber, nach Berzelius, es mit schwefelsaurem Kali und Kohle zu glühen, weil dann unmittelbar die Schwefelbasis, das Einfach-Schwefelkalium, entsteht, wodurch der Arsenikgehalt vollkommen aufgenommen wird. Das Gemenge der Schwefelmetalle wird nach dem Auswaschen geröstet, in Salzsäure oder Schwefelsäure aufgelöst, und das etwa noch vorhandene Arsenik nebst Wismuth etc. durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen.

[1]) Das Verfahren von Berthier bezieht sich eigentlich auf den Fall, dass das Erz in Königswasser aufgelost wurde, so dass alles Arsenik als Arseniksäure vorhanden ist. Es ist indess wahrscheinlich, dass die arsenige Säure auf diese Weise eben so vollständig gefällt wird.

3) Nach Liebig wird das Erz gut geröstet und dann 1 Th. desselben in einem irdenen oder gusseisernen Tiegel mit 3 Th. saurem schwefelsauren Kali zusammengeschmolzen, am besten auf die Weise, dass man das Salz zuerst zum Schmelzen erhitzt und das fein geriebene, geröstete Erz dann in kleinen Portionen einträgt. Die Masse verdickt sich dabei und wird teigartig; man erhitzt sie dann stärker, bis sie wieder flüssiger wird und setzt das Erhitzen so lange fort, bis alle überschüssige Schwefelsäure verdampft ist, und die Masse daher keinen weifsen Nebel mehr ausstöfst. Dann wird sie mit einem eisernen Löffel herausgenommen, nach dem Erkalten gepulvert, und kochend mit Wasser ausgezogen, bis das Ungelöste zu einer weichen Masse zerfallen ist. In der Lösung erhält man dabei schwefelsaures Kobaltoxydul und schwefelsaures Kali; Arsenik, Eisen und Nickel bleiben dagegen in der ungelösten Masse zurück. Das Arsenik bildet nämlich mit dem Eisen arseniksaures Eisenoxyd, von welchem, wenn die freie Schwefelsäure gehörig verdampft wurde, nichts gelöst wird. Wenn indess der Eisengehalt zu gering ist, kann auch arseniksaures Kobaltoxydul ungelöst bleiben. Um dieses zu verhindern, kann man der Masse beim Schmelzen etwas calcinirten und mit $^1/_{10}$ Salpeter versetzten Eisenvitriol hinzufügen, wodurch dann alle Arseniksäure in Verbindung mit Eisenoxyd zurückgehalten wird. Vom überschüssigen Eisenoxyd geht nichts oder höchstens nur eine Spur in die Lösung, theils weil das schwefelsaure Eisenoxyd beim Glühen basisch und unlöslich wird, theils weil es mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz bildet, welches von Wasser nur sehr langsam gelöst wird. Das Nickel bleibt ebenfalls theils als arseniksaures Nickeloxydul, theils als basisch schwefelsaures Nickeloxydul ungelöst. (Es muss sich indess auch schwefelsaures Nickeloxydul-Kali bilden, welches erst in starker Glühhitze zersetzt wird.) Die erhaltene Lösung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und aus der filtrirten Flüssigkeit das Kobalt durch kohlensaures Kali niedergeschlagen.

Nach den Methoden 1 und 2 erhält man eine Flüssigkeit, welche neben Kobalt gewöhnlich Nickel und Eisen enthält. Um das Kobalt von diesen Metallen zu scheiden, bedient man sich meistens des Verfahrens von Laugier. Die Flüssigkeit wird darnach, nachdem durch Kochen der Schwefelwasserstoff ausgetrieben und durch Zusatz von etwas Salpetersäure das Eisen wieder in Oxyd verwandelt wurde, mit kohlensaurem Natron gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen und im noch feuchten Zustande mit einer Lösung von Oxalsäure übergossen und angerührt. Dadurch bilden sich oxalsaure Salze von Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Eisenoxyd, von denen erstere in Wasser unlöslich sind, letzteres dagegen löslich ist; in dem Ueberschuss der Oxalsäure löst sich auch etwas von dem Kobalt- und Nickelsalz, dies ist indess so wenig, dass man es aufser Acht lassen kann. Die Mischung wird filtrirt und der Rückstand auf dem Filter zur Entfernung des anhängenden Eisensalzes ausgewaschen. Dann übergiefst man ihn mit Ammoniak und lässt ihn in einer verschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln damit stehen. Das Kobalt- und Nickelsalz werden dabei von dem Ammoniak aufgelöst, jedoch nicht vollständig, sondern mit Zurücklassung eines bräunlichen Pulvers, welches nicht näher untersucht ist, aber noch Kobalt (Kobaltoxyd?) enthält, und wahrscheinlich nach erneuerter Behandlung mit Oxalsäure auch aufgelöst werden kann. Die ammoniakalische Auflösung wird mit Wasser verdünnt, und dann

in einem offenen Gefäfse längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so dass das freie Ammoniak sich verflüchtigt. In dem Maafse, wie dieses geschieht, scheidet das Nickelsalz sich als grünes Pulver aus, während das Kobaltsalz mit tief rother Farbe gelöst bleibt. Nach einiger Zeit giefst man die klare Lösung ab, und lässt sie noch 24 Stunden stehen, um zu sehen, ob sich noch grünes Nickelsalz ausscheidet. Geschieht dies nicht, so wird die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft und der Rückstand in einem Tiegel geglüht, wobei das Kobalt im oxydirten Zustande zurückbleibt.

Es ist wahrscheinlich, dass das Kobalt auf diese Art frei von Nickel erhalten werden kann, aber es wird nicht alles Kobalt gewonnen, weil mit dem Nickelsalz sich auch eine gewisse Menge von dem Kobaltsalz niederschlägt. Um das Kobalt aus diesem Niederschlag oder überhaupt aus solchen Mischungen mit Nickel, in denen es die geringere Menge ausmacht, abzuscheiden, bediente man sich früher der im Art. Nickel angegebenen Methode von Phillips, gegenwärtig sind indess von Liebig und von H. Rose andere Methoden aufgefunden worden, nach denen diese beiden Metalle schärfer von einander geschieden werden können. Diese Methoden sind zunächst für quantitative Bestimmungen berechnet, und daher in dem Art. »Kobalt, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Metallen«[1]) angeführt, eignen sich jedoch ebenso gut, um reines nickelfreies Kobalt darzustellen.

Das Kobalt wird aus seinen Oxyden durch Glühen mit Kohle reducirt, und zwar leichter wie das Eisen und die strengflüssigen spröden Metalle; es wird indess auf diese Art kohlehaltig. Am reinsten erhält man es durch Glühen von oxalsaurem Kobaltoxydul; dasselbe zersetzt sich dabei nämlich in Metall und in 2 At. Kohlensäure. Geschieht das Glühen in einem Tiegel vor dem Gebläse unter einer Decke von metallfreiem Glaspulver, so erhält man es als geflossenen Regulus. Es schmilzt etwas leichter als Eisen, aber schwerer als Gold. Es lässt sich auch leicht durch Wasserstoffgas reduciren, und das so reducirte Metall hat ebenso, wie unter gleichen Umständen das Nickel und Eisen, die Eigenschaft, sich an der Luft zu entzünden, und wieder zu Kobaltoxyd-Oxydul zu verbrennen, wenn es bei der Reduction nicht sehr stark geglüht wurde. Das zusammengeschmolzene Metall ist ziemlich hart, von körnigem Bruch, und besitzt in der Glühhitze einige Dehnbarkeit. Das durch Arsenik, Mangan etc. verunreinigte ist spröde. Seine Farbe ist stahlgrau mit einem Stich in's Röthliche, im polirten Zustande sich mehr in's Weifse ziehend. Die Angaben über sein specifisches Gewicht schwanken zwischen 8,513 (Berzelius) und 8,68 (Wielander). Specif. Wärme nach Regnault = 0,10696, nach de la Rive und Marcet = 0,1172. Es wird durch Luft und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, aber in sehr starker Hitze entzündet es sich und verbrennt mit rother Flamme; dabei entsteht Oxyd-Oxydul ($4\,CoO . Co_2O_3$). Bei Glühhitze zersetzt es den Wasserdampf. Von Wasserstoffsäuren und mit Wasser vermischten Sauerstoffsäuren wird es unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst, jedoch nur langsam und mit Hülfe der Wärme. Die Auflösungen haben eine schön rothe Farbe und enthalten ein Kobaltoxydulsalz. Von Salpetersäure wird es ebenfalls als Oxydulsalz aufgelöst.

[1]) Ueber die Scheidung des Kobalts vom Mangan s. ebenfalls diesen Art.

Das Kobalt wird vom Magnet angezogen und durch Streichen mit einem Magnet kann es selbst eine schwache magnetische Kraft annehmen, die nach Pouillet auch durch die stärkste Weifsglühhitze nicht verändert wird. Die magnetische Eigenschaft ist nach Berzelius unabhängig von einem Eisengehalt, sie findet sich auch bei dem eisenfreien Kobalt, aber ein Gehalt an Arsenik macht das Kobalt unmagnetisch.

Schn.

Kobalt, Bestimmung desselben und Scheidung von anderen Metallen. Um zu erkennen, ob eine gegebene Substanz Kobalt enthält, wendet man entweder die Löthrohrprobe an, und schmilzt etwas von der Substanz, nachdem sie nöthigenfalls vorher durch Rösten oxydirt wurde, mit Borax oder Phosphorsalz zusammen, wodurch sich diese, wenn Kobalt zugegen ist, blau färben, oder man löst die Verbindung in Wasser oder einer Säure auf, und bedient sich dann zur Erkennung des Kobalts der im Artikel Kobaltsalze angeführten Reactionen. Diese Reactionen treten jedoch in dem Fall nicht ein, wenn das Kobalt als Kobaltcyanverbindung zugegen ist, eine solche Verbindung muss vielmehr erst durch Glühen, entweder für sich oder mit Salpeter, zerstört werden, worauf das Kobalt dann in einer Säure aufgelöst und durch die gewöhnlichen Reactionsmittel erkannt werden kann (s. d. Art. Kobaltidcyan).

Soll das Kobalt quantitativ bestimmt werden, so wird es, nachdem es von allen anderen Stoffen geschieden und als Oxydul in einer Säure aufgelöst ist, am besten durch reine Kalilösung niedergeschlagen, wodurch es vollständiger gefällt wird, als durch kohlensaures Alkali. Die Fällung geschieht am besten in der heifsen Flüssigkeit und mit geringem Ueberschuss an Kali; der ursprüngliche aus einem basischen Salz bestehende blaue Niederschlag verwandelt sich dann schnell in rosenrothes Oxydulhydrat. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit heifsem Wasser ausgewaschen, dann getrocknet und in einem Tiegel geglüht, indem man das Filter mit dem noch anhängenden Theil des Niederschlages verbrennt und die Asche mit in den Tiegel giebt. Er verliert dabei sein Wasser und verwandelt sich in Kobaltoxydul, welches aber gleich aus der Luft Sauerstoff anzieht, und dadurch in schwarzes Oxyd-Oxydul übergeht. Nach Beetz verwandelt er sich durch hinreichend fortgesetztes Glühen bei ungehindertem Luftzutritt in eine Verbindung von 4 At. Kobaltoxydul und 1 At. Kobaltoxyd, und nimmt daher eine vollkommen constante Zusammensetzung an. Beetz empfiehlt deshalb, den an der Luft geglühten Niederschlag zu wägen, und aus seinem Gewichte die Menge des Kobalts mit Zugrundelegung dieser Zusammensetzung zu berechnen. Nach anderen Angaben wird die Zusammensetzung des Niederschlages beim Glühen nicht constant, sondern ändert sich, je nachdem das Glühen bei stärkerer oder schwächerer Hitze geschieht (s. Art. Kobaltoxyd-Oxydul). Man pflegt daher bei genauen Bestimmungen den Niederschlag zu metallischem Kobalt zu reduciren und dieses direct zu wägen. Der geglühte Niederschlag wird zu diesem Zweck gewogen, und dann eine bestimmte Menge davon in eine Kugelröhre gebracht, und in einem Strom von trockenem Wasserstoffgas geglüht, bis kein Wasser mehr gebildet wird. Das Glühen muss bei möglichst starker Hitze geschehen, weil das reducirte Kobalt sich sonst an der Luft pyrophorisch entzündet

(was auch nach starkem Glühen der Fall ist, wenn der Niederschlag gewisse andere Stoffe, namentlich Thonerde, beigemengt enthielt). Das reducirte Metall wird, nachdem es im Wasserstoffstrom erkaltet ist, gewogen, und aus seinem Gewicht der Gehalt an Kobalt in der ganzen Menge des geglühten Niederschlages berechnet. — Sehr oft ist es der Fall, dass die Kobaltlösung Ammoniak oder Ammoniaksalze enthält. Das Kobalt kann dann nicht durch Alkali gefällt werden, weil es in dem Ammoniak gelöst bleibt. Durch Kochen oder Abdampfen mit Ueberschuss an Alkali, so dass das Ammoniak ausgetrieben wird, kann man es zwar niederschlagen, dabei verwandelt es sich aber durch den Sauerstoff der Luft in Kobaltoxyd, welches leicht in geringer Menge in dem Alkali gelöst bleibt. Besser und kürzer ist es in diesem Fall, das Kobalt durch Ammoniumsulfhydrat als Schwefelkobalt niederzuschlagen, nachdem die Flüssigkeit, wenn sie sauer war, vorher mit Ammoniak neutralisirt oder übersättigt wurde. Das Schwefelkobalt, welches in Ammoniumsulfhydrat oder Ammoniak unlöslich ist (aber leicht in geringer Menge als fein zertheilter Niederschlag mit durch das Filter geht) wird abfiltrirt, zur Verhütung der Oxydation mit Schwefelwassersoff-Wasser gewaschen und getrocknet. Um die Menge des darin enthaltenen Kobalts zu erfahren, wird es dann in Salpetersäure aufgelöst, aus der Lösung das Kobaltoxydul durch Kali gefällt, und die Menge des Kobalts darin auf angegebene Art bestimmt. Bei der Auflösung des Schwefelkobalts muss das Filter vorher zu Asche verbrannt und nicht als solches mit in die Säure gebracht werden, weil die aus demselben erzeugten organischen Materien die vollständige Fällung des Kobalts durch Kali verhindern würden.

Hinsichtlich der Scheidung des Kobalts von anderen Stoffen genügt es hier, nur diejenigen in Betracht zu ziehen, welche häufiger das Kobalt begleiten. In den gewöhnlichen Fällen, z. B. in den Kobalterzen, sind es vorzüglich Schwefel, Arsenik, Kupfer und andere durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle, ferner Eisen, Nickel, Mangan und oft auch Zink und erdige Stoffe, welche mit dem Kobalt zusammen vorkommen, theils wirklich mit demselben verbunden, wie Schwefel und Arsenik, theils in besonderen Erzen den Kobalterzen eingesprengt oder innig mit denselben gemengt. Die zu untersuchende kobalthaltige Substanz wird zunächst in den aufgelösten Zustand versetzt, wozu je nach ihrer Natur ein verschiedener Weg einzuschlagen und in den meisten Fällen eine Säure anzuwenden ist. Besteht sie aus Arsenik- oder Schwefelmetallen, so ist es oft zweckmäfsig, sie zuvor zu rösten, um einen Theil dieser Stoffe zu verflüchtigen und ein oxydirtes Product zu erhalten, welches von Salz- oder Schwefelsäure aufgelöst wird, während man sonst Salpetersäure oder Königswasser anwenden muss. Die Lösung wird dann mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen, und dadurch alle durch dieses Gas fällbaren Metalle beseitigt. Um alles Kobalt aufgelöst zu behalten, muss die Lösung einen geringen Ueberschuss an Säure haben. Damit das Arsenik rascher gefällt wird, kann man die Flüssigkeit zuvor mit schwefliger Säure behandeln, um die Arseniksäure zu arseniger Säure zu reduciren. (Ueber andere Methoden der Abscheidung des Arseniks s. d. Art. Kobalt). Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält neben Kobalt gewöhnlich Nickel und Eisen, oft auch in geringerer Menge Mangan. Sie wird zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht, und der heifsen Flüssig-

keit etwas Salpetersäure zugesetzt, um das vorhandene Eisen in Oxyd zu verwandeln. Die genaueste Methode zur Trennung dieser drei Metalle besteht dann, nach H. Rose, darin, dass man das Eisen als bernsteinsaures Eisenoxyd ausfällt, wobei die drei anderen Metalle gelöst bleiben. Die Flüssigkeit wird zu diesem Zweck mit Salmiak vermischt, was die Fällung dieser drei Metalle durch Ammoniak verhindert, und dann genau mit Ammoniak neutralisirt. Enthält sie viel freie Säure, so ist der Zusatz von Salmiak nicht nöthig, weil dann aus dem zugesetzten Ammoniak genug von einem Ammoniaksalz entsteht. Das Neutralisiren mit Ammoniak muss sehr genau, zuletzt durch tropfenweises Hinzufügen von verdünntem Ammoniak und indem man nach jedem Zusatz die Mischung umrührt und kurze Zeit stehen lässt, ausgeführt werden, weil bei noch zu grofsem Säuregehalt etwas Eisen gelöst bleibt, bei zu grofsem Ammoniakzusatz aber mit dem Eisen zugleich ein Theil der drei anderen Metalle gefällt wird. Die Flüssigkeit hat die richtige Beschaffenheit angenommen, wenn ein kleiner Theil des Eisenoxyds sich als brauner, beim Umrühren sich nicht wieder auflösender Niederschlag ausgeschieden hat, der gröfsere Theil aber noch gelöst ist, und der Flüssigkeit eine dunkelrothe Farbe ertheilt. Sollte durch zu grofsen Ammoniakzusatz alles Eisen gefällt seyn, so muss etwas verdünnte Salzsäure zugefügt werden, um den gröfseren Theil des Eisenoxyds wieder aufzulösen. Die gehörig neutralisirte Flüssigkeit wird mit einer Auflösung von einem neutralen bernsteinsauren Alkali vermischt, wodurch das Eisen als zimmetbraunes, bernsteinsaures Eisenoxyd gefällt wird. Die Mischung wird gelinde erwärmt, dann erkalten gelassen, und der Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. — Wenn die Menge des Eisens im Verhältniss zu der der übrigen Metalle grofs ist, hat diese Methode keine Schwierigkeiten, ist das Eisen dagegen nur in geringer Mengen vorhanden, so ist es schwer, die Flüssigkeit so zu neutralisiren, wie es für den beabsichtigten Erfolg geschehen muss, weil dann oft ein einziger Tropfen verdünnten Ammoniaks die ganze Menge des Eisenoxyds ausfällt. In diesem Fall ist es am besten, das Eisenoxyd geradezu durch überschüssig zugesetztes Ammoniak niederzuschlagen; die drei anderen Metalle bleiben dabei, wenn die Flüssigkeit genug von einem Ammoniaksalz enthält, dem gröfsten Theile nach aufgelöst. Ein Theil derselben schlägt sich aber mit dem Eisenoxyd, wahrscheinlich in chemischer Verbindung mit demselben, nieder, und die Trennung durch blofses Ammoniak ist nicht so genau, wie die durch Bernsteinsäure, obschon, nach Rose, auch letztere nicht ganz scharf ist, sondern das bernsteinsaure Eisenoxyd auch Spuren von Kobalt mit sich niederschlägt. Man kann daher, wenn man sich nicht, etwa weil das Eisen überhaupt nur in geringer Menge vorhanden ist, mit der blofsen Scheidung durch Ammoniak begnügen will, das gefällte Eisenoxyd wieder in einer Säure lösen und dann durch bernsteinsaures Alkali genauer von den anderen Metallen scheiden, was nun wegen der verhältnissmäfsig gröfseren Menge des Eisenoxyds keine Schwierigkeiten hat. Die von dem bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird dann der zuerst erhaltenen ammoniakalischen Lösung hinzugefügt. — Durch kohlensaure Baryt- oder Kalkerde lässt sich das Kobaltoxydul, nach H. Rose, nicht so scharf von dem Eisenoxyd trennen, wie Mangan- und Nickeloxydul, es wird vielmehr eine nicht ganz unerhebliche Menge Kobalt mit dem Eisenoxyd

niedergeschlagen. (Nach anderen Angaben geschieht dies nur beim Erwärmen, nicht in der Kälte.)

Die Trennung des Kobalts und Nickels vom Mangan ist schwer mit Genauigkeit auszuführen. Nach H. Rose ist das beste Verfahren, die Metalle in Chlorüre zu verwandeln, und diese dann in einem Strom von Wasserstoffgas zu erhitzen, wodurch Chlorkobalt und Nickel zu Metall reducirt werden, während das Manganchlorür nicht zersetzt wird und nachher durch Wasser von den beiden Metallen getrennt werden kann. Behufs Ausführung dieser Methode werden die drei Metalle aus der von dem Eisen-Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammoniumsulfhydrat niedergeschlagen, das Gemenge der drei Schwefelmetalle in Königswasser aufgelöst, und aus dieser Lösung die Metalle wieder durch Kali gefällt. Das Gemenge der drei Oxyde wird geglüht und gewogen, und dann eine bestimmte Menge davon in einer Kugelröhre in einem Strom von Salzsäuregas erhitzt, bis die Oxyde in Chlormetalle verwandelt sind, die man dann in derselben Röhre in trockenem Wasserstoffgas erhitzt, so lange dabei noch Salzsäure gebildet wird. Nach dem Erkalten des Rückstandes wird das Manganchlorür durch Wasser aus demselben ausgezogen. Gewöhnlich bleiben dabei einige Flocken von Manganoxyd ungelöst, die man aber von dem schwereren Metallpulver abschlämmen oder auch durch sehr verdünnte Salzsäure ausziehen kann. Die beiden Metalle können zur Controle der Analyse gewogen werden, worauf man sie, um sie von einander zu trennen, wieder in einer Säure auflöst. — Nach Wackenroder können Kobalt und Nickel annähernd genau auf die Weise vom Mangan getrennt werden, dass man die Metalle in essigsaure Salze mit Ueberschuss an Essigsäure verwandelt und dann Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, wodurch das Kobalt und wahrscheinlich auch das Nickel — die Angabe Wackenroder's bezieht sich zunächst nur auf Kobalt — gefällt werden, während das Mangan gelöst bleibt. Die von dem Eisenniederschlag abfiltrirte Lösung der drei Metalle erhält die hierzu nöthige Beschaffenheit, wenn man sie mit Essigsäure sauer macht, und aufserdem eine hinreichende Menge essigsaures Natron hinzufügt, wobei die stärkeren Säuren sich mit dem Natron verbinden, und die drei Metalle in essigsaure Salze übergehen. Wenn indess zuviel Esssigsäure hinzugesetzt wird, werden Kobalt und Nickel nicht vollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt; man muss daher, wenn das Filtrat durch Ammonium-Sulfhydrat nicht fleischroth, sondern schwarz gefällt wird, einen Theil der Säure durch Zusatz von Alkali neutralisiren, und dann nochmals Schwefelwasserstoff hineinleiten, bis die filtrirte Flüssigkeit nur noch Mangan enthält. Man kann die drei Metalle auch durch Ammonium-Sulfhydrat aus der Lösung niederschlagen, und dann Essigsäure, oder, nach H. Rose, verdünnte Salzsäure hinzufügen, bis sie schwach sauer ist. Schwefelkobalt und Schwefelnickel bleiben dabei ungelöst und werden mit schwach angesäuertem Wasser ausgewaschen. Das Schwefelmangan löst sich in der Säure leicht auf, jedoch gewöhnlich auch etwas von den anderen Schwefelmetallen. Wenn man es aber wiederholt durch Ammonium-Sulfhydrat fällt und mit verdünnter Säure behandelt, so wird es ziemlich genau von den anderen Metallen geschieden.

Von dem Nickel lässt sich das Kobalt ebenfalls nicht leicht mit Schärfe trennen, weil beide Metalle in den Eigenschaften ihrer Verbindungen durchgehends einander sehr ähnlich sind. Von den älteren Tren-

nungsmethoden wurden bisher vorzüglich zwei in Anwendung gebracht, nämlich die Methode von Laugier und die von Phillips. Die Laugier'sche Methode, durch welche Kobalt und Nickel auch vom Eisen (jedoch nicht scharf) getrennt werden können, ist im Art. Kobalt angegeben; sie eignet sich sehr gut, um möglichst nickelfreies Kobalt darzustellen (wozu sie auch von ihrem Erfinder nur bestimmt wurde), dagegen nicht zu genauen quantitativen Bestimmungen, weil mit dem Nickel sich auch Kobalt ausscheidet. Die Methode von Phillips, welche im Art. Nickel angegeben ist, hat, nach H. Rose, denselben Fehler, und erfordert aufserdem eine verhältnissmäfsig sehr grofse Menge Kalihydrat. In neuerer Zeit sind aber von H. Rose und von Liebig Methoden aufgefunden worden, durch welche diese beiden Metalle mit befriedigender Genauigkeit getrennt werden können. Nach Rose[1]) werden die beiden Metalle in überschüssiger Salzsäure aufgelöst, so dass ein Theil derselben unzersetzt bleibt und die Lösung sauer ist, die Flüssigkeit mit vielem Wasser (etwa 2 Pfd. auf 1 bis 2 Gramm der Metalle) verdünnt, und dann Chlorgas hineingeleitet. Das Kobaltchlorür verwandelt sich dadurch unter bräunlicher Färbung der Flüssigkeit in Chlorid, das Nickelchlorür nimmt dagegen nicht mehr Chlor auf. Die Behandlung mit Chlor muss mehrere Stunden lang fortgesetzt werden, bis die Flüssigkeit ganz gesättigt und auch der Raum in dem Gefäfse über der Flüssigkeit mit Chlorgas gefüllt ist. Hierauf vermischt man die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Baryt, und lässt das Ganze 12 bis 18 Stunden lang stehen, während welcher Zeit man öfter umrührt. Das Kobalt wird dabei durch den Baryt unter Entweichen der Kohlensäure vollständig als Oxydhydrat niedergeschlagen, das Nickel bleibt dagegen aufgelöst. Das Gemenge von ausgeschiedenem Kobaltoxydhydrat mit kohlensaurem Baryt wird abfiltrirt, ausgewaschen, dann in Salzsäure in der Wärme aufgelöst, der Baryt durch Schwefelsäure abgeschieden, und das Kobalt hierauf durch Kali aus der Lösung niedergeschlagen. — Nach Liebig[2]) werden die Oxyde der beiden Metalle mit Blausäure und sodann mit Kali versetzt und die Mischung erwärmt, bis alles aufgelöst ist. Die Flüssigkeit enthält dann Kobalt- und Nickelcyanürkalium. Man erhitzt sie zum Sieden; dabei verwandelt sich das erstere Salz unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in Kobaltidcyankalium (s. d. Art.), während das Nickelsalz unverändert bleibt. Statt die Metalle erst als Oxyde niederzuschlagen, kann man auch gleich ihre Lösung in einer Säure mit Blausäure und Kali vermischen, bis der im Anfang dadurch entstandene Niederschlag von Nickel- und Kobaltcyanür wieder gelöst ist, und dann die Flüssigkeit zum Kochen erhitzen. Die Lösung darf indess kein Ammoniak oder Ammoniaksalze enthalten, weil dadurch die nachherige Fällung des Nickels erschwert werden würde. Statt Blausäure und Kali kann man auch Cyankalium nehmen, nur nicht solches, welches cyansaures Kali enthält, weil daraus in der Flüssigkeit Ammoniak entstehen würde. Die Kobaltidcyankalium und Nickelcyanürkalium enthaltende Flüssigkeit wird in jedem Fall gekocht, bis die freie Blausäure verflüchtigt ist, und dann unter öfterem Umschütteln in der Wärme mit fein zerriebenem Quecksilberoxyd in Berührung gebracht. Dadurch wird das Nickel theils

[1]) Annalen der Physik. Bd. LXXI. S. 545.

[2]) Annalen der Chemie. Bd. LXV. S. 244.

als Oxydul, theils als Cyanür niedergeschlagen, indem das Quecksilber an seine Stelle tritt, das Kobalt bleibt dagegen gelöst. Der schmutzig gelbgraue Niederschlag, welcher alles Nickel und den Ueberschuss des Quecksilberoxyds enthält, wird abfiltrirt und ausgewaschen, die durchgelaufene Flüssigkeit aber mit Essigsäure übersättigt und dann mit einer Auflösung von Kupfervitriol vermischt. Dadurch schlägt das Kobalt sich als Kobaltidcyankupfer ($3\,Cu\,.\,Co_2\,Cy_6$) nieder. Die Fällung muss kochend geschehen und der Niederschlag eine Zeit lang mit der Flüssigkeit im Sieden erhalten werden, weil er sonst kalihaltig und schleimig bleibt, und schwer auszuwaschen ist. Er wird abfiltrirt und durch Behandlung mit Kali in Kobaltidcyankalium und Kupferoxydhydrat zersetzt. Letzteres wird auf einem Filter gesammelt und nach dem Auswaschen und Trocknen geglüht und gewogen. Aus dem Gewichte des Kupferoxyds wird dann die Menge des Kobalts berechnet, indem man für 3 At. Kupfer 2 At. Kobalt in Rechnung bringt. Statt das Kobalt auf diese Art indirect zu bestimmen, kann man auch den Niederschlag durch Glühen zersetzen, dann in Königswasser auflösen, und nach dem Ausfällen des Kupfers durch Schwefelwasserstoff das Kobalt als Oxydulhydrat durch Kali niederschlagen, um es nach dem Glühen und der Reduction durch Wasserstoff zu wägen. Nach Wöhler wird die vom Nickel befreite Kobaltlösung genau mit Salpetersäure neutralisirt und das Kobalt dann mit einer möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul niedergeschlagen. Der Niederschlag, aus Kobaltidcyanquecksilber bestehend, wird nach dem Auswaschen geglüht, wodurch das Quecksilber verdampft und das Cyan zerstört wird, und bei gehörigem Luftzutritt schwarzes Kobaltoxyd-Oxydul zurückbleibt, worin dann der Kobaltgehalt durch Reduction in Wasserstoffgas bestimmt wird. (Es kann aber wohl leicht Kohlenstoffkobalt eingemengt bleiben.)

Vom Zink kann das Kobalt nach H. Rose durch Behandlung der Oxyde mit Kali nur unvollständig getrennt werden, obschon das Kali sonst das Zinkoxyd leicht auflöst. Im Kobalt bleibt selbst bei wiederholter Behandlung immer eine geringe Menge Zink zurück. Eine genauere Scheidung beider Metalle lässt sich aber auf die Weise erreichen, dass man sie in essigsaure Salze mit Ueberschuss an Essigsäure verwandelt, und dann Schwefelwasserstoff hineinleitet. Dieses schlägt das Zink nieder, das Kobalt wird dagegen, wenn die Flüssigkeit hinreichend viel freie Essigsäure enthält (in welcher aber wohl auch etwas Zink gelöst bleibt) nicht gefällt. Wesentlich ist es bei dieser Methode, dass aufser Essigsäure keine unorganische Säure in der Flüssigkeit enthalten ist, weil das Zink dann nicht vollständig gefällt wird. Nach Berzelius ist das genaueste Trennungsverfahren, das Gemenge der beiden Metalloxyde heftig mit Kohle zu glühen, so dass sie reducirt werden und das Zink dann verflüchtigt wird. Man mischt es zu diesem Zweck in einem Porcellantiegel genau mit Zuckerpulver, und erhitzt die Mischung über der Spirituslampe vorläufig so weit, dass der Zucker verkohlt wird. Dann wird der Tiegel auf einer Lage von Magnesia in einen hessischen Tiegel eingesetzt, und das Ganze möglichst heftig geglüht. Das Kobalt wird nachher aus der zurückbleibenden kohligen Masse durch Säure ausgezogen und dann durch Kali niedergeschlagen.

Thonerde, wenn diese mit dem Kobalt zusammen vorkommt, scheidet man durch Fällung mit überschüssigem Kali, worin sich die Thonerde auflöst. Von der Kalkerde und Talkerde trennt man das

Kobalt durch Fällung mit Ammoniumsulfhydrat aus der mit einem Ammoniaksalz vermischten und mit Ammoniak übersättigten Lösung. Der Niederschlag muss rasch und in möglichst kohlensäurefreier Luft abfiltrirt werden, weil sich ihm sonst kohlensaurer Kalk beimischt. Um diesem zu entgehen, kann man die Trennung von der Kalkerde auch so ausführen, dass man diese aus der ammoniakalischen Lösung durch Oxalsäure niederschlägt, worauf das Kobalt durch Ammoniumsulfhydrat gefällt wird. Von der Talkerde wird das Kobalt indess, nach Berzelius, durch Ammoniumsulfhydrat nicht leicht ganz scharf geschieden, indem oft etwas Schwefelmagnesium mit niederfällt, vorzüglich wenn das Fällungsmittel nicht einen Ueberschuss von Schwefel oder Schwefelwasserstoff enthält. Man kann sie daher auch, nach H. Rose, in neutrale essigsaure Salze verwandeln, und dann das Kobalt durch Schwefelwasserstoff niederschlagen. *Schn.*

Kobaltarsenikkies. Ein Arsenikkies, in welchem ein grösserer oder geringerer Theil des Eisens durch Kobalt ersetzt ist; also der Formel $Fe, Co . S_2 + Fe, Co . As$ entsprechend. Die bisher angestellten analytischen Untersuchungen dieses Minerals ergaben folgende Verhältnisse der Bestandtheile.:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Eisen	30,90	26,54	26,97	26,36	11,90
Kobalt	4,70	8,31	8,38	9,01	24,77
Schwefel	17,70	17,57	18,06	17,34	20,21
Arsenik	47,40	47,55	46,01	46,76	43,20
	100,70	99,97	99,42	99,47	100,08

I. Kobaltarsenikkies von Skutterud in Norwegen, nach Wöhler[1]).

II. III. und IV., Kobaltarsenikkies von ebendaher, nach Scheerer[2]).

V. Kobaltarsenikkies von Huasko in Chile, nach Plattner[3]).

Dieser letztgenannte Kobaltarsenikkies — von Breithaupt mit dem Namen Glaukodot belegt — steht in seiner procentischen Zusammensetzung dem Glanzkobalte sehr nahe, wie sich aus der Vergleichung mit folgenden zwei Analysen ergiebt.

	VI.	VII.
Eisen	6,38	3,23
Kobalt	29,77	33,10
Schwefel	19,10	20,08
Arsenik	44,75	43,46
	100,00	99,87

VI. Glanzkobalt von Siegen, nach Schnabel[4]).

VII. Glanzkobalt von Skutterud in Norwegen, nach Stromeyer[5]).

Da nun der Kobaltarsenikkies im Wesentlichen die Krystallform des gewöhnlichen Arsenikkieses (ein rhombisches Prisma von nahe 112°),

1) Annalen der Physik. Bd. XLIII, S. 591.
2) Ebendas. XLII. S. 545.
3) Ebendas. LXXVII, S. 127.
4) Rammelsb. Handwörterb. Suppl. 3, S. 65.
5) Schweigg. Journ. XIX, S. 336.

der Glanzkobalt hingegen eine tesserale Krystallform besitzt, so glaubt Breithaupt[1]) annehmen zu dürfen, dass die Verbindung von der Formel Fe, Co . S_2 + Fe, Co . As, welche sowohl Kobaltarsenikkies als Glanzkobalt darstellt, dimorph sey. Unläugbar hat diese Annahme Wahrscheinlichkeit für sich; als völlig begründet steht sie aber nicht da. Wie sich nämlich aus der Vergleichung der Analysen beider Mineralien ergiebt, ist bisher noch kein Kobaltarsenikkies zerlegt worden, welcher weniger als 11,90 Eisen, und kein Glanzkobalt, welcher mehr als 6,38 Eisen enthält. Der Abstand von 11,90 bis 6,38 Proc. Eisen ist mithin noch unausgefüllt, und man kann mit Sicherheit nur folgern, dass eine Verbindung von der oben angeführten Formel rhombisch krystallisirt, sobald sie 11,90 oder mehr Proc. Eisen, dagegen aber tesseral krystallisirt, sobald sie 6,38 oder weniger Proc. Eisen enthält. Wie eine derartige Verbindung mit einem Eisengehalt zwischen 11,90 und 6,38 Procent krystallisiren würde, ist vor der Hand unbekannt. Die Verbindung FeS_2 + FeAs ist bisher stets nur rhombisch, und die Verbindung CoS_2 + CoAs nur tesseral krystallisirt beobachtet worden; was allerdings nicht die Möglichkeit ausschliefst, dass erstere unter gewissen Umständen auch tesseral, und letztere auch rhombisch krystallisiren könne. Ein solcher Umstand scheint nun in der Vereinigung beider Verbindungen zu liegen, wodurch die eine derselben die andere nöthigt, eine ihr sonst nicht gewöhnliche Krystallform anzunehmen. Bei diesem Kampfe um die Krystallform zeigt sich die Verbindung FeS_2 + FeAs als die stärkere, indem sie selbst noch bei einem nur 11,90 Procent betragenden Eisengehalte die Oberhand behalten hat. Die Gränze für diese Uebermacht muss zwischen 11,90 und 6,38 Proc. liegen; es muss innerhalb 11,90 und 7,38 Proc. einen Indifferenzpunkt geben, wo eine jede der beiden Verbindungen mit gleicher Kraft in der gedachten Art auf dieselbe einwirkt. Nur von dieser, jenem Indifferenzpunkte entsprechenden Verbindung dürfte es zu erwarten seyn, dass sie sowohl rhombisch als tesseral krystallisirt anzutreffen seyn wird. — In seinem ganzen Habitus hat der Kobaltarsenikkies grofse Aehnlichkeit mit dem gemeinen Arsenikkies. Das specifische Gewicht des Arsenikkieses von Skutterud ist = 6,23, das des Glaukodot = 6,00. Die Farbe des ersteren weicht kaum merklich von der des gemeinen Arsenikkieses ab; die des letzteren ist etwas dunkler (dunkel zinnweifs). — Vor dem Löthrohre zeigt der Kobaltarsenikkies deutliche Kobaltreaction. Bei sehr geringem Kobaltgehalte (noch unter 4 Proc.) kommt die blaue Kobaltfarbe erst bei der Reduction der Borax- oder Phosphorsalz-Perle deutlich zum Vorschein. — Der Kobaltarsenikkies von Skutterud in Norwegen findet sich als häufiger Begleiter des dort vorkommenden Glanzkobaltes; der von Chile wird in Begleitung von Glanzkobalt, Kupferkies, Axinit und Quarz angetroffen. — Das von Hayes[2]) untersuchte und von ihm Danait genannte Mineral, welches, nach ihm, aus 32,94 Eisen, 6,45 Kobalt, 17,84 Schwefel und 41,44 Arsenik besteht, ist wohl auch hierher zu rechnen. — Man benutzt den Kobaltarsenikkies, gleich wie den mit ihm vorkommenden Glanzkobalt, zur Darstellung von Smalte und Zaffer. *Th. S.*

[1]) Annalen der Physik. Bd. LXXVII, S. 133.
[2]) Silliman's Journ. XXIV, S. 386 und Glocker's Jahresh. IV, S. 399.

Kobaltbeschlag, auch erdige Kobaltblüthe genannt, ist, nach Kersten, ein Gemenge von Kobaltblüthe (s. d.) und arseniger Säure[1]). Der genannte Chemiker fand in einem Kobaltbeschlag von der Grube Wolfgang Maafsen bei Schneeberg: 51,00 arsenige Säure, 19,10 Arseniksäure, 16,60 Kobaltoxydul, 2,10 Eisenoxydul und 11,90 Wasser. Ein Kobaltbeschlag aus der Gegend von Annaberg hatte eine ganz ähnliche Zusammensetzung. Durch Behandlung mit heifsem Wasser wird die arsenige Säure und zuweilen auch etwas schwefelsaures Kobaltoxydul ausgezogen. Der Kobaltbeschlag entsteht besonders durch Verwitterung des Speiskobalts. Seine pfirschblüthrothe Farbe geht beim Erhitzen unter Entweichen von Wasser (und arseniger Säure) in eine grüne über. *Th. S.*

Kobaltblau s. Smalte.

Kobaltblausäure s. Kobaltidcyanwasserstoffsäure.

Kobaltbleierz oder Selenkobaltblei heifst ein kobalthaltiges Selenblei. Ob der geringe Kobaltgehalt desselben wesentlich oder nur beigemengt ist, dürfte zweifelhaft seyn. *Th. S.*

Kobaltblüthe (*Cobalt arseniaté — Cobalt Bloom*). Ein natürlich vorkommendes, wasserhaltiges arseniksaures Kobaltoxydul, dessen nähere chemische Zusammensetzung von Bucholz[2]), Laugier[3]) und Kersten[4]) ermittelt wurde. Nach dem Letzteren besteht die krystallisirte karmoisinrothe Kobaltblüthe von der Grube Wolfgang Maafsen bei Schneeberg aus 38,43 Arseniksäure, 36,52 Kobaltoxydul, 1,01 Eisenoxydul und 24,10 Wasser, entsprechend der Formel $3\,CoO.AsO_5 + 8\,HO$. In einer anderen Kobaltblüthe fand Kersten 4,01 Eisenoxydul, und in einer dritten 8,00 Kalkerde. Von Säuren wird sie leicht zu einer rosenrothen Flüssigkeit aufgelöst. Wendet man concentrirte Salzsäure an, so färbt sich diese Auflösung beim Erhitzen blau. Vor dem Löthrohre geben sich die Hauptbestandtheile der Kobaltblüthe leicht zu erkennen. In einem Glaskolben erhitzt, färbt sie sich blau, grün oder bräunlich. Ersteres ist der Fall, wenn sie kein oder wenig, letzteres, wenn sie viel Eisenoxydul enthält. — Das specif. Gew. der Kobaltblüthe ist 2,9 — 3,1, ihre Härte noch etwas geringer als die des Gypses. Sie hat eine klinorhombische Krystallform, welche, nach G. Rose's Beobachtung, mit der des Vivianit nahe übereinstimmt. — Findet sich, als parasitisches Gebilde, auf fast allen Kobalterzlagerstätten; am schönsten zu Schneeberg und Annaberg in Sachsen. Von der krystallisirten (blättrigen) Kobaltblüthe ist die erdige Kobaltblüthe, der Kobaltbeschlag (s. d.) zu unterscheiden. *Th. S.*

Kobaltbromür, Einfach-Bromkobalt, *brometum cobaltosum*, Co Br, erhält man, indem man fein zertheiltes Kobalt mit Brom und Wasser erwärmt. Es bildet eine rothe Lösung, die beim Abdampfen violettroth wird, und nach dem Eintrocknen eine grüne Masse zurücklässt. Beim Verdunsten im Exsiccator bildet es, nach Rammels-

[1]) Annalen der Physik. LX. S. 264.
[2]) Gehlen's Journ. IX. S. 308.
[3]) Mém. du Mus. d'hist. nat. IX. p. 233.
[4]) Annalen der Physik. LX. S. 251.

berg, rothe Krystalle, die bei längerem Aufenthalt im Exsiccator verwittern, an der Luft aber zerfliefsen, und beim Erhitzen einen blaugrünen Rückstand geben. Durch Glühen von Kobalt in Bromdampf bildet sich das wasserfreie Bromür als grüne schmelzbare Masse.

Leitet man über Kobaltbromür Ammoniakgas, so absorbirt es dasselbe, und verwandelt sich in Kobaltbromür-Ammoniak = $CoBr.3NH_3$, ein rothes, sich nach und nach bräunendes Pulver, welches durch Wasser in eine braune Lösung und einen unlöslichen, grünen, bromhaltigen Rückstand zersetzt wird. Wird eine Lösung von Kobaltbromür mit überschüssigem Ammoniak vermischt, so entsteht ein blauer, an der Luft grün werdender Niederschlag, und eine rothe Lösung, die an der Luft braun wird, und dann zuweilen rothe quadratische Tafeln anschiefsen lässt, welche vielleicht ein Doppelsalz von Kobaltbromid (Co_2Br_3) mit Bromammonium sind (Rammelsberg). *Schn.*

Kobaltchlorid, Anderthalb-Chlorkobalt, Kobaltsesquichlorür (Berz.), *chloretum cobalticum*, Co_2Cl_3, ist eine sehr unbeständige Verbindung, welche sich bildet, wenn Kobaltoxydhydrat in der Kälte in Salzsäure aufgelöst wird. Die Lösung ist braun. Sie fängt gleich an Chlor zu entwickeln, und in Kobaltchlorür überzugehen, was beim Erwärmen augenblicklich geschieht. In geringer Menge, an der dunkleren Färbung der Flüssigkeit erkennbar, bildet sie sich auch, wenn in eine mit Salzsäure vermischte Lösung von Kobaltchlorür Chlorgas geleitet wird. *Schn.*

Kobaltchlorür, Einfach-Chlorkobalt, *chloretum cobaltosum*, $CoCl$. Es bildet sich unter lebhafter Feuererscheinung, wenn pulvriges Kobalt in einem Strom Chlorgas erwärmt wird und sublimirt dabei in blauen Krystallschuppen. Auf nassem Wege entsteht es durch Auflösen von Kobalt oder Kobaltoxydul in Salzsäure, im ersteren Fall unter Entwickelung von Wasserstoffgas; auch durch Behandlung von Kobaltoxyd oder Kobaltoxyd-Oxydul mit erwärmter Salzsäure, wobei Chlor frei wird. Es bildet eine carmoisinrothe Lösung. Durch Abdampfen derselben erhält man kleine rothe Krystalle, welche sich an der Luft nicht verändern, und Kobaltchlorür mit Krystallwasser sind. Vermischt man die rothe Lösung mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure, so wird sie blau, und zwar um so leichter, je concentrirter sie ist und je mehr sie erwärmt wird. Dies scheint darauf zu beruhen, dass die concentrirten Säuren dem Kobaltchlorür das Krystallwasser, womit es auch in der Lösung verbunden ist, entziehen, und die Flüssigkeit nun wasserfreies Kobaltchlorür aufgelöst enthält. Nach Proust kann dasselbe aus einer solchen Lösung in blauen Krystallen anschiefsen. Wenn die Flüssigkeit beim Verdampfen oder durch Zusatz von Säuren grün wird, so ist dies Folge eines Eisen- oder Nickelgehalts. Durch Zusatz von Wasser wird die rothe Farbe der Flüssigkeit wieder hergestellt. Wird dieselbe zur Trockne verdampft oder wird das krystallisirte wasserhaltige Salz erhitzt, so bleibt als Rückstand eine grünblaue Masse, welche nach Berzelius ein basisches Salz ist, indem mit dem Wasser zugleich Salzsäure entweicht. Wird diese Masse einer höheren Temperatur ausgesetzt, so giebt sie ein Sublimat von wasserfreiem Chlorür, mit Zurücklassung einer oxydirten Kobaltverbindung. Das sublimirte Salz bildet zarte, lockere, fettig anzufühlende Krystallflitter

von hellblauer Farbe. Der Luft ausgesetzt, nimmt es Wasser auf, und wird rosenroth. Von Wasser wird es dann leicht mit rother Farbe aufgelöst; war es aber nicht vorher an der Luft in wasserhaltiges Salz übergegangen, so wird es vom Wasser nur äufserst langsam aufgelöst. — Leitet man über das wasserfreie Kobaltchlorür Ammoniakgas, so wird dasselbe unter Wärme-Entwickelung absorbirt, und es entsteht Kobaltchlorür-Ammoniak $= Co\,Cl . 2NH_3$. Dasselbe ist ein voluminöses, blass röthlich weifses Pulver. Mit Wasser bildet es eine rothbraune Lösung, mit Zurücklassung eines grünen Pulvers. (H. Rose.)

Wird mit einer Auflösung von Kobaltchlorür auf Papier geschrieben, so sind die Schriftzüge in der Kälte wenig oder gar nicht sichtbar, weil die rothe Farbe sehr blass ist. Wird das Papier aber erwärmt, so kommen sie mit blauer Farbe zum Vorschein, indem das Kobaltchlorür wasserfrei wird. In der Kälte verschwinden sie wieder durch Anziehen von Wasser aus der Luft, und durch abwechselndes Erwärmen und Aussetzen an die Luft können sie beliebig sichtbar gemacht und zum Verschwinden gebracht werden. Darauf gründet sich die Anwendung des Kobaltchlorürs zu einer sympathetischen Tinte, welche von Waitz i. J. 1700 erfunden und später von Hellot beschrieben wurde. Nach Hellot wird 1 Th. Kobaltglanz in 3 Th. Scheidewasser aufgelöst, die Lösung mit 24 Th. Wasser verdünnt, und in der Flüssigkeit 1 Th. Salmiak oder Kochsalz aufgelöst. Diese Flüssigkeit giebt Schriftzüge, welche wegen des Eisen- und Nickelgehalts in der Wärme nicht blau, sondern grün werden. Bei zu starkem Erhitzen des Papiers wird die Schrift schwarz und verschwindet dann nicht mehr beim Erkalten. Auch nach schwächerer, aber oft wiederholter Erwärmung wird die Schrift nach und nach in der Kälte sichtbar, weil beim Erwärmen jedesmal etwas Salzsäure entweicht und basische Salze gebildet werden, welche (namentlich das basische Eisensalz) die Schriftzüge nach und nach braun färben. *Schn.*

Kobaltcyanür, Cyankobalt, *cyanetum cobaltosum*, $Co\,Cy$. Es entsteht beim Vermischen eines aufgelösten Kobaltoxydulsalzes mit Cyankalium. Aus essigsaurem Kobaltoxydul kann es, nach Wöhler, auch durch Blausäure niedergeschlagen werden, wobei das Kobalt vollständig gefällt wird. Es bildet einen dunkel fleischfarbenen Niederschlag. Nach Rammelsberg enthält es 3 At. Wasser, welche, wenn man es bei Luftabschluss bis 280° erhitzt, entweichen, wobei das Cyanür lebhaft blau wird. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich schon bei 250°, und verglimmt zu einer schwarzen Masse. Nach Zwenger wird der Niederschlag schon bei schwachem Erwärmen mit der Flüssigkeit unter Wasserverlust blau, nimmt aber beim Erkalten unter Wiederaufnahme von Wasser seine frühere Farbe wieder an. Der über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag enthält nach ihm 2 At. Wasser. Von verdünnten Säuren wird das Kobaltcyanür nicht zersetzt. In Cyankalium ist es leicht löslich. Dabei entsteht im Anfange wahrscheinlich eine Doppelverbindung beider Cyanüre, diese verwandelt sich aber in concentrirter Lösung und namentlich beim Erwärmen unter Aufnahme von Sauerstoff aus dem Wasser oder aus der Luft in Kobaltidcyankalium ($3K . Co_2Cy_6$, s. d. Art. Kobaltidcyan) und wird dann durch Säuren nicht mehr gefällt. Das Kobaltcyanür wird auch von reinem und kohlensaurem Ammoniak leicht aufgelöst.

Das Kobaltcyanid, Co_2Cy_3, ist für sich nicht bekannt, die Kobaltidcyanverbindungen können aber ihrer Zusammensetzung nach als Doppelsalze desselben mit anderen Cyanmetallen angesehen werden. Nach dieser Betrachtungsweise würde das Kobaltidcyankobalt ($3Co.Co_2Cy_6$) Kobaltcyanür-Cyanid ($= 3CoCy.Co_2Cy_3$) seyn. *Schn.*

Kobalterze. Die im Grofsen gewonnenen und zu technischen Zwecken, besonders zur Darstellung der Smalte und Zaffer, verwendeten Kobalterze sind hauptsächlich folgende:

Speiskobalt $= Co\,As$.
Glanzkobalt $= Co\,As + Co\,S_2$.
Kobaltarsenikkies $= \left.\begin{matrix}Co\\Fe\end{matrix}\right\}As + \left.\begin{matrix}Co\\Fe\end{matrix}\right\}S_2$.
Erdkobalt (s. d.) $= Co\,O,\ Fe_2O_3$ u. s. w.

In nur geringer Quantität wird der Kobaltkies (s. d.) und die Kobaltblüthe $= 3CoO.AsO_5 + 8HO$ gewonnen. Der Tesseralkies $= Co_2As_3$ ist blofs zu Modum in Norwegen gefunden worden, und scheint früher hier in nicht unbedeutender Menge vorgekommen zu seyn. Glanzkobalt und Kobaltarsenikkies hat man bisher niemals auf Gängen, sondern stets in lagerartigen Zonen im Urgebirge — eingewachsen in Gneus, Glimmerschiefer, Hornblendegestein, Urkalk u. s. w. — angetroffen. Ein Gleiches gilt vom Tesseralkiese. Dagegen findet sich der Speiskobalt so gut wie ausschliefslich nur auf Gängen, der Kobaltkies aber sowohl auf Gängen als auf Lagern. Erdkobalt und Kobaltblüthe sind Producte der Verwitterung und anderartiger Zersetzung verschiedener Kobalterze. Fast in allen Kobalterzen treten gröfsere oder geringere Mengen von Nickel auf. *Th. S.*

Kobaltfluorür, Einfach-Fluorkobalt, *fluoretum cobaltosum*. CoF, kann durch Auflösen von reinem oder kohlensaurem Kobaltoxydul in wässeriger Fluorwasserstoffsäure dargestellt werden. Beim Abdampfen der Lösung bildet es kleine unregelmäfsige rosenrothe Krystalle, die 2 At. Wasser enthalten. In Wasser, welches freie Fluorwasserstoffsäure enthält, oder auch in einer geringeren Menge reinen Wassers lässt es sich ohne Zersetzung auflösen, aber mit mehr Wasser zersetzt es sich in eine saure kobalthaltige Flüssigkeit und in ein blassrothes unlösliches basisches Salz, welches aus $2(CoF.CoO) + HO$ besteht. Mit Kalium- und mit Ammoniumfluorür bildet das Kobaltfluorür Doppelsalze, die in blassrothen, körnigen Krystallen anschiefsen und schwer löslich sind (Berzelius). *Schn.*

Kobaltglanz s. Glanzkobalt.

Kobaltglas s. Glas, Bd. III. S. 580, und Smalte.

Kobaltgrün s. Rinman's Grün.

Kobaltidcyan, Kobaltidcyanmetalle. Das Kobalt bildet mit Cyan und Metallen eine Reihe von Verbindungen, welche, ebenso wie die entsprechenden Verbindungen des Eisens, das eigenthümliche Verhalten zeigen, dass das Kobalt durch Alkalien, lösliche Schwefelmetalle etc. nicht daraus abgeschieden und überhaupt durch die gewöhnlichen Reagentien nicht darin angezeigt wird, sondern erst dann sein

gewöhnliches Verhalten wieder annimmt, wenn die Verbindung durch Glühen oder andere Mittel gänzlich zerstört wurde. Ihrer Zusammensetzung nach kann man diese Verbindungen, nach dem Vorgange von Berzelius, als Doppelcyanide, als Verbindungen von Kobaltcyanid mit andern Cyanverbindungen betrachten. Darnach erhalten sie die allgemeine Formel: $3 M Cy + Co_2 Cy_3$ — worin M irgend ein anderes Metall oder Wasserstoff bedeutet — und die Benennungen Kaliumkobaltcyanid, Kupferkobaltcyanid etc. Das merkwürdigste Glied dieser Reihe, die Wasserstoffverbindung, erscheint darnach als Wasserstoffkobaltcyanid $= 3 H Cy + Co_2 Cy_3$. Diese Betrachtungsweise giebt indess über das angeführte Verhalten dieser Verbindungen gar keinen Aufschluss. J. Liebig hat daher über die Zusammensetzung derselben eine ähnliche Theorie aufgestellt, wie sie im Art. Ferridcyan, Ferridcyanmetalle, hinsichtlich der entsprechenden Eisenverbindungen angeführt ist. Darnach betrachtet man diese Verbindungen nicht als Doppelcyanüre, sondern als einfache Haloidsalze, bestehend aus einem Metall und einem zusammengesetzten Salzbilder. Dieser hypothetische Salzbilder besteht aus 2 At. Kobalt und den Bestandtheilen von 6 Aeq. Cyan $= Co_2 C_{12} N_6$. Man nennt ihn Kobaltidcyan. Die sogenannten Kobaltcyanid-Doppelsalze sind darnach Kobaltidcyanmetalle und erhalten die allgemeine Formel: $3 M . Co_2 Cy_6$; die Wasserstoffverbindung wird als Kobaltidcyanwasserstoffsäure, $3 H . Co_2 Cy_6$, angesehen, unter welchem Namen sie auch in diesem Werk beschrieben ist. Jede dieser Ansichten hat übrigens Gründe für und gegen sich, hinsichtlich deren auf d. Art. Ferrocyan, Ferrocyanmetalle verwiesen wird.

Die Eigenschaften der Kobaltidcyanmetalle ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung der einzelnen bisher untersuchten Verbindungen. Die Entdeckung derselben verdankt man L. Gmelin; derselbe stellte zuerst das Kobaltidcyankalium dar. Die übrigen Verbindungen wurden darauf von Zwenger dargestellt und untersucht, aus dessen Arbeit das Folgende fast gänzlich entnommen ist.

Kobaltidcyanammonium, $3 NH_4 . Co_2 Cy_6 + aq$, kann durch Neutralisiren der Kobaltidcyanwasserstoffsäure mit Ammoniak dargestellt werden. Es krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Bei 100° wird das Wasseratom nicht ausgetrieben und das Salz kann überhaupt nicht ohne gleichzeitige Zersetzung davon befreit werden. Bei 225° fängt es an, unter Entwickelung von Cyanammonium und kohlensaurem Ammoniak sich zu zersetzen, mit Zurücklassung einer blauen Materie, die in stärkerer Hitze sich unter Feuererscheinung weiter zersetzt und schwarzes Kohlenstoffkobalt zurücklässt.

Kobaltidcyanbaryum, $3 Ba . Co_2 Cy_6$, wird durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in Kobaltidcyanwasserstoffsäure erhalten. Es krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Prismen, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol gar nicht löslich sind. In warmer Luft oder bei 100° verwittern die Krystalle und verlieren dabei 23 Proc. oder 16 At. Wasser. Das bei 100° getrocknete Salz enthält aufserdem noch 6 At. Wasser.

Kobaltidcyanblei, $3 Pb . Co_2 Cy_6$, in entsprechender Weise wie das Barymsalz dargestellt, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Es enthält 4 At. Wasser, wovon 3 At. bei 100° entweichen. Mit Ammoniak giebt die wässerige Lösung dieses Salzes einen weifsen, in Säuren lös-

lichen Niederschlag, welcher ein basisches Kobaltidcyanblei ist. Er hat nicht immer dieselbe Zusammensetzung, besteht indess, nach Zwenger's Analyse wahrscheinlich aus $3 Pb . Co_2 Cy_6 + 6 PbO + 6 aq$.

Kobaltidcyankalium, $3K . Co_2 Cy_6$. Dieses von L. Gmelin zuerst dargestellte Salz, welches das gewöhnliche Material für die Darstellung der Kobaltidcyanverbindungen überhaupt bildet, wird nach Zwenger am besten dadurch dargestellt, dass man Kobaltcyanür in Cyankalium auflöst und die Mischung gelinde erwärmt. Dabei entwickelt sich, wenn die Luft keinen Zutritt hat, Wasserstoffgas, und aus 2 At. Kobaltcyanür und 4 At. Cyankalium entstehen, durch Zersetzung von 1 At. Wasser, 1 At. Kobaltidcyankalium und 1 At. Kali. Hat die Luft Zutritt, so wird Sauerstoff absorbirt und dadurch das eine At. Kalium oxydirt. Durch Abdampfen der Lösung und wiederholtes Krystallisiren wird das Kobaltidcyankalium rein erhalten. Man kann auch, wenn es durch kohlensaures Kali oder Cyankalium verunreinigt ist, diese Salze durch Essigsäure zersetzen, und das Kobaltidcyankalium dann aus der wässerigen Lösung durch Weingeist ausfällen. Dieses Salz entsteht auch mit gleicher Leichtigkeit, wenn man ein Kobaltoxydulsalz, z. B. kohlensaures Kobaltoxydul oder frisch gefälltes Schwefelkobalt, in Cyankalium auflöst. — Es bildet durchsichtige blassgelbe Krystalle, isomorph mit Ferrocyankalium, und ohne Wassergehalt. Von Wasser wird es leicht gelöst, in Alkohol ist es unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt es und wird dann zersetzt, unter Bildung einer olivengrünen Masse, die bei weiterem Erhitzen Cyan und Stickstoff entwickelt und zuletzt ein Gemenge von Cyankalium und Kohlenstoffkobalt zurücklässt. Die sehr concentrirte Lösung giebt mit concentrirten Säuren einen krystallinischen Niederschlag von Kobaltidcyanwasserstoffsäure. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Salz unter Entwickelung von schwefliger Säure, Cyan, Kohlensäure etc. zersetzt, und im Rückstand bleiben schwefelsaures Kali und schwefelsaures Kobaltoxydul.

Kobaltidcyankobalt, $3 CO . Co_2 Cy_6 + 14 aq.$, erhält man durch Fällung von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit Kobaltidcyankalium, wobei in den Niederschlag nichts von dem letzteren Salz eingeht. Auch durch Kobaltidcyanwasserstoffsäure wird es aus aufgelösten Kobaltsalzen niedergeschlagen. Es ist hellroth, in Wasser und Säuren unlöslich. Concentrirte Säuren entziehen ihm das Wasser und färben es dadurch blau. Auch durch Erhitzen bis 220° verliert es das Wasser und wird intensiv blau; in Berührung mit Wasser nimmt es dasselbe rasch wieder auf und färbt sich wieder roth. Durch Kalilauge wird es unter Abscheidung von Kobaltoxydulhydrat zersetzt.

Kobaltidcyankupfer, $3 Cu . Co_2 Cy_6 + 7 aq.$, wird aus schwefelsaurem Kupferoxyd durch Kobaltidcyankalium niedergeschlagen, wobei es nichts von dem Fällungsmittel aufnimmt. Es kann auch durch Kobaltidcyanwasserstoffsäure gefällt werden, welche das Kupfer vollständig niederschlägt. Es ist hellblau, in Wasser und Säuren unlöslich, durch Kali zersetzbar unter Abscheidung von Kupferoxydhydrat. Beim Erhitzen bis 240° verliert es nur ungefähr 5 At. Wasser. Von Ammoniak wird es mit blauer Farbe aufgelöst. Durch langsames Verdunsten dieser Lösung erhält man schöne lasurblaue prismatische Krystalle, welche Kobaltidcyankupfer-Ammoniak, $3 Cu . Co_2 Cy_6 + 2 NH_3 + 5 aq.$, sind. Durch Fällung mit Weingeist erhält man diese Ver-

bindung als krystallinisches Pulver. Sie ist in Wasser unlöslich und verliert das Ammoniak in der Wärme und durch Säuren.

Kobaltidcyannatrium, $3Na . Co_2Cy_6 + 4 aq.$, wird durch Neutralisiren der Kobaltidcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Natron dargestellt. Es krystallisirt in langen, farblosen, durchsichtigen Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Durch anhaltendes Trocknen bei 100° verliert es seinen Wassergehalt.

Kobaltidcyannickel, $3Ni . Co_2Cy_6 + 12 aq.$ Es kann nur durch Fällung eines aufgelösten Nickeloxydulsalzes mit Kobaltidcyanwasserstoffsäure rein erhalten werden, indem der durch das Kaliumsalz gebildete Niederschlag einen Antheil desselben in unlöslicher Verbindung aufnimmt. Es bildet einen gelatinösen hellblauen Niederschlag, und verliert in höherer Temperatur sein Wasser, wobei es grau wird. Im frisch gefällten Zustande wird es von Ammoniak mit bläulicher Farbe aufgelöst. Durch langsames Verdunsten dieser Lösung erhält man das Kobaltidcyannickel-Ammoniak, $3Ni . Co_2Cy_6 + 2NH_3 + 7 aq.$, in bläulichen krystallinischen Schuppen, welches in seinem Verhalten der entsprechenden Kupferverbindung ähnlich ist.

Kobaltidcyansilber, $3Ag . Co_2Cy_6$, entsteht beim Vermischen von salpetersaurem Silberoxyd mit Kobaltidcyankalium als weifser, käsiger, in Wasser und Säuren unlöslicher Niederschlag, welcher kein chemisch gebundenes Wasser enthält. In Ammoniak löst es sich auf. Durch Verdunsten dieser Lösung erhält man das Kobaltidcyansilber-Ammoniak, $3Ag . Co_2Cy_6 + NH_3 + aq.$ Dasselbe bildet durchsichtige, farblose Säulen, unlöslich in Wasser, bei 170° sich in Wasser, Ammoniak und Kobaltidcyansilber zersetzend. *Schn.*

Kobaltidcyanwasserstoffsäure (J. L.), Wasserstoff-Kobaltcyanid (Berz.), Kobaltblausäure. Formel: $3H . Co_2Cy_6$, oder: $3HCy . Co_2Cy_3$. (Vergl. d. Art. Kobaltidcyanmetalle.) Zuerst dargestellt von Zwenger.

Die Kobaltidcyanwasserstoffsäure entsteht im Allgemeinen durch Zersetzung der Kobaltidcyanmetalle mittelst einer Wasserstoff- oder einer mit Wasser vermischten Sauerstoffsäure. Um sie darzustellen, bedient man sich am besten des Kobaltidcyankupfers. Man rührt dasselbe mit Wasser an, und zersetzt es durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas, worauf die Flüssigkeit filtrirt und verdunstet wird. Man kann sie indess auch durch Zersetzung des Kobaltidcyankaliums darstellen, indem man die concentrirte Lösung desselben mit concentrirter Salpetersäure im Ueberschuss vermischt, die Mischung zur Trockne verdampft, und dann mit absolutem Alkohol auszieht, welcher die Säure auflöst, mit Zurücklassung von Salpeter und unzersetztem Kobaltidcyankalium.

Die Kobaltidcyanwasserstoffsäure krystallisirt aus der concentrirten Lösung in kleinen, farblos durchsichtigen, glänzenden Nadeln. Sie enthält in diesem Zustande Wasser, welches bei 100° oder im luftleeren Raum schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht, wobei die Krystalle undurchsichtig werden. Die Menge dieses Wassers wurde nicht besimmt. Nach dem Trocknen bei 100° hat sie die Zusammensetzung $3H . Co_2Cy_6 + HO$; das eine Wasseratom kann nicht ohne Zersetzung der Säure ausgetrieben werden. Sie reagirt und schmeckt stark sauer, zeigt nicht die giftigen Wirkungen der gewöhnlichen löslichen Cyanverbindungen. Kohlensaure Salze werden von ihr mit Leichtigkeit zer-

legt, wobei Kobaltidcyanmetalle entstehen. Mit Eisen und Zink entwickelt sie Wasserstoffgas. Vom Wasser wird sie sehr leicht aufgelöst und an feuchter Luft zerfliefst sie. Beim Kochen der Lösung wird sie nur sehr langsam zersetzt, wobei Blausäure entwickelt und ein Niederschlag in geringer Menge ausgeschieden wird. In Alkohol ist sie gleichfalls leicht löslich. Von wasserfreiem Aether wird sie nicht gelöst, dem wasserhaltigen entzieht sie das Wasser. Beim Erhitzen bis über 100° entwickelt sie Blausäure, und weiterhin etwas Cyanammonium und kohlensaures Ammoniak; sie färbt sich dabei erst gelblich, dann grün, und zuletzt, bei etwa 250°, blau. In Berührung mit Wasser oder feuchter Luft färbt sich dieser blaue Rückstand röthlich. Durch stärkeres Erhitzen verwandelt er sich in schwarzes Kohlenstoffkobalt, wobei ein ähnliches Feuerphänomen eintritt, wie beim Erhitzen von Berlinerblau und anderen Ferrocyanverbindungen. Durch Salzsäure und Salpetersäure wird die Kobaltidcyanwassersoffsäure nicht verändert; sie lässt sich sogar mit rauchender Salpetersäure und mit Königswasser kochen, ohne zersetzt zu werden. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie dagegen zerlegt; es entwickeln sich Kohlenoxydgas, Kohlensäure und schweflige Säure, und als Rückstand bleibt eine Lösung von schwefelsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Kobaltoxydul. *Schn.*

Kobaltjodür, Einfach-Jodkobalt, *jodetum cobaltosum*, CoI, entsteht, wenn fein zertheiltes metallisches Kobalt mit Jod und Wasser zusammengebracht wird, wobei die Mischung sich bis zum Sieden erhitzt. Es bildet mit wenig Wasser eine grüne, mit mehr eine rothe Lösung und bleibt beim Abdampfen als dunkelgrüne, zerfliefsliche, in Weingeist lösliche Masse zurück (Erdmann). — Leitet man über Kobaltjodür Ammoniakgas, so absorbirt es dasselbe und verwandelt sich in Kobaltjodür-Ammoniak $= CoI.3NH_3$, welches ein rothgelbes Pulver ist. Eine concentrirte Lösung von Kobaltjodür giebt mit Ammoniak einen röthlichweifsen Niederschlag, welcher beim Erwärmen bis auf einige dunkelgrüne Flocken sich auflöst. Aus dieser Auflösung setzen sich dann kleine rosenrothe Krystalle ab, welche, ebenso wie der röthlichweifse Niederschlag, aus $CoI . 2NH_3$ bestehen, aufserdem aber auch noch Wasser zu enthalten scheinen. Beim Trocknen werden die Krystalle unter Ammoniakverlust braun, dann grün. Wasser scheidet aus ihnen, unter Freiwerden von Ammoniak, ein grünes Pulver ab. Eine verdünnte Lösung von Kobaltjodür giebt mit Ammoniak einen blauen, an der Luft sich grünenden Niederschlag und eine braune Lösung (Rammelsberg). *Schn.*

Kobaltkies. Nach den Analysen von Hisinger[1]) und Wernekink[2]) hat dieses Mineral folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Schwefel . . .	38,50	41,00	42,52
Kobalt . . .	43,20	43,86	53,35
Kupfer . . .	14,40	4,10	0,97
Eisen	3,53	5,31	2,30
Gebirgsart . .	0,33	0,67	—
	99,96	94,94	99,14

[1]) Schweigg. Journ. II. S. 248.
[2]) Ebendas. XXXIX. S. 306.

I. Kobaltkies von Riddarhyttan in Westmanland (Schweden); II. und III. K. von Müsen im Siegenschen. Hiernach hat man die Formel $Co_2 S_3$ aufgestellt, von der jedoch Frankenheim[1]) bemerkt, dass sie, mit Wernekink's Analyse des Müsener Kobaltkieses verglichen, die Zusammensetzung desselben weniger genau ausdrückt, als die Formel $CoS.Co_2S_3$. Ganz in neuester Zeit wurde dies Mineral von Schnabel und Ebbinghaus[2]) einer wiederholten chemischen Untersuchung unterworfen, wobei sich dessen Zusammensetzung folgendermafsen herausstellte:

	K. v. Jungfergrb.	v. Schwabengrb.
Schwefel	41,98	42,30
Nickel	33,64	42,64
Kobalt	22,09	11,00
Eisen	2,29	4,69
	100,00	100,63

Beide Analysen führen sehr genau zur Formel $RS.R_2S_3$, in welcher $RS = NiS$, CoS, FeS, und $R_2S_3 = Ni_2S_3$, Co_2S_3 und Fe_2S_3 anzunehmen ist. Der Kobaltkies von Müsen ist hiernach mit gröfserem Rechte ein Nickelerz als ein Kobalterz zu nennen. Bei dem schwedischen Kobaltkies dagegen dürfte dies nicht der Fall seyn. — Der Kobaltkies krystallisirt in regulären Octaëdern. Er ist metallisch glänzend; Farbe zwichen zinnweifs, von stahlgrau bis gelblich- und röthlich-weifs. Härte zwischen Apatit und Orthoklas. Specif. Gew. = 6,3 — 6,4, nach älteren Angaben. Schnabel und Ebbinghaus geben die specif. Gewichte der von ihnen analysirten Kobaltkiese zu 4,8 und 5,0 an, was vielleicht auch darauf hindeutet, dass das schwedische Mineral von dem Müsener verschieden ist. — Zu Riddarhyttan kommt der Kobaltkies auf Lagern im Gneuse, zu Müsen aber auf Gängen im Uebergangsgebirge vor.

Th. S.

Kobaltlegirungen. Antimon und Arsenik verbinden sich leicht mit dem Kobalt, weil erstere zu den negativsten Metallen gehören, während letzteres eins der positivsten Metalle ist. Die Verbindung mit Antimon bildet sich beim Zusammenschmelzen unter Feuerentwickelung und ist eisengrau und spröde. Die Verbindung mit Arsenik kommt als Mineral vor, und bildet das häufigste Kobalterz, den Speiskobalt, $CoAs$. Ein anderes seltneres Mineral, der Tesseralkies oder das Hartkobalterz, besteht aus Co_2As_3. Aufserdem findet sich das Arsenikkobalt in Verbindung mit Schwefelkobalt, als Kobaltglanz, $CoAs.CoS_2$ (s. diese Art.). Durch Glühen von Speiskobalt in einer Retorte wird ein Theil des Arseniks ausgetrieben, und es bleibt eine Verbindung von Kobalt mit weniger Arsenik im Rückstand, die sich vor dem Löthrohr zu einer spröden Metallkugel schmelzen lässt, und nicht magnetisch ist. Auf den Blaufarbenwerken bilden sich oft krystallisirte Legirungen, die Kobalt und Arsenik, oft auch Eisen und Kupfer enthalten. Th. Scheerer und Francis haben von solchen Legirungen Analysen gemacht, die in Pogg. Ann. Bd. L. S. 513 zu finden sind. Die Legirung von Kobalt mit Eisen ist sehr hart, schwer zerbrechlich. Mit seinem achtzehnfachen Gewicht Gold bildet

[1]) Frankenheim, System der Krystalle.
[2]) Rammelsberg's Handw. Bd. IV. S. 117.

das Kobalt, nach Hatchett, eine dunkelgelbe, sehr spröde Verbindung; auch ein Gemisch, welches nur $\frac{1}{65}$ Kobalt enthält, ist noch spröde. Mit Platin giebt es eine schmelzbare Verbindung. Mit Quecksilber vereinigt sich das Kobalt, nach Damour, zu einem Amalgam, wenn man eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von Chlorkobalt auf Zinkamalgam, aus 1 Th. Zink und 6 Th. Quecksilber, giefst. Das Zink wird dann aufgelöst, und das Kobalt verbindet sich mit dem Quecksilber, wodurch die Flüssigkeit sich entfärbt. Man giefst so lange neue Lösung auf, als noch Entfärbung eintritt. Der Rest des Zinks kann aus dem Amalgam durch verdünnte Schwefelsäure ausgezogen werden, welche das Kobalt nicht auflöst. Das Kobaltamalgam ist silberweifs und wird vom Magnet angezogen. Durch Erhitzen wird das Quecksilber ausgetrieben. Beim Zusammenschmelzen von Kobalt mit Silber bekommt man zwei getrennte Metallschichten, von denen die untere kobalthaltiges Silber, die obere silberhaltiges Kobalt ist; das Silber wird durch den geringen Kobaltgehalt spröder. Mit Zinn giebt das Kobalt eine hellviolette, etwas ductile Mischung, mit Zink verbindet es sich sehr schwer, ebenso mit Wismuth und Blei, welche zum Kobalt ein ähnliches Verhalten zeigen wie Silber. *Schn.*

Kobaltoxyd, *oxydum cobalticum*, Kobaltsesquioxyd nach Berzelius, Kobaltsuperoxyd, *peroxyde de Cobalt.* Formel: Co_2O_3. Im wasserfreien Zustande erhält man es, nach Proust und Winckelblech, durch gelindes Glühen von salpetersaurem Kobaltoxydul. Das Salz schmilzt dabei, und es scheiden sich kleine, stahlgraue Krystallkörner ab, die basisch salpetersaures Kobaltoxyd zu seyn scheinen; weiterhin verwandelt das Ganze sich in eine feste, stahlgraue Masse. Diese wird dann zerrieben, und in einem Porcellantiegel weiter erhitzt, so lange noch rothe Dämpfe entweichen, mit der Vorsicht, dass die Hitze nicht zu stark wird, wodurch das Oxyd Sauerstoff verlieren würde. Es bildet ein dunkel braunschwarzes Pulver. Nach Becquerel's Angabe erhält man es in quadratischen Tafeln krystallisirt, wenn man Kobaltoxydul mit Kalihydrat bis zum anfangenden Glühen erhitzt, und nach dem Erkalten das Kali mit Wasser auszieht. Dabei entsteht es wahrscheinlich durch Zersetzung des Hydratwassers und geht mit dem Kali eine Verbindung ein, die durch das Wasser zersetzt wird (s. u.). Durch stärkeres Glühen wird es zersetzt, es entweicht Sauerstoffgas, und als Rückstand bleibt eine schwarze Verbindung von 1 At. Kobaltoxydul und 1 At. Kobaltoxyd (Hess, Winckelblech, Beetz). — Auf nassem Wege bildet sich das Kobaltoxyd, wenn ein Kobaltoxydulsalz mit überschüssigem Alkali gefällt und in die Mischung Chlor geleitet wird, oder wenn man frisch gefälltes Kobaltoxydulhydrat oder kohlensaures Kobaltoxydul mit unterchlorigsaurem Alkali digerirt. Es bildet dann nach dem Abfiltriren und Trocknen eine zusammengebackene braunschwarze Masse von glänzendem Bruch und umbrabraunem Pulver. Diese Masse ist Kobaltoxydhydrat. Nach Hess besteht sie aus $Co_2O_3 . 2HO$, Winckelblech fand ihre Zusammensetzung dagegen $= Co_2O_3 . 3HO$. Nach Beetz hat sie bald die erstere, bald die letztere Zusammensetzung, wenn sie auch anscheinend unter denselben Umständen bereitet wurde. Beim Erhitzen verliert sie das Wasser und verwandelt sich dann in stärkerer Hitze in die angeführte Verbindung von Oxyd und Oxydul.

Das Kobaltoxyd hat nur in geringem Maafse die Eigenschaften einer

Salzbasis. Im wasserfreien Zustande wird es von Säuren nur sehr schwierig aufgelöst. Als Hydrat löst es sich zwar leichter, aber die Auflösungen in den stärkeren Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure etc., fangen, namentlich in der Wärme und im Sonnenlicht, gleich an Sauerstoff zu entwickeln, und enthalten dann nur noch ein Oxydulsalz. In schwefliger Säure löst es sich unter Bildung von schwefelsaurem Kobaltoxydul, in Oxalsäure unter Bildung von oxalsaurem Kobaltoxyd-Oxydul und Entwickelung von Kohlensäuregas. Mit Salzsäure entwickelt es schon in der Kälte Chlor und es entsteht Kobaltchlorür. Die beständigste Verbindung bildet es mit der Essigsäure, von welcher es als Hydrat mit braungelber Farbe gelöst und woraus es durch Säuren wieder als brauner Niederschlag gefällt wird. — Den stärkeren Basen gegenüber verhält das Kobaltoxyd sich, nach den Versuchen von Beetz, von welchem die folgenden Angaben herrühren, wie eine schwache Säure. Von schmelzendem Kalihydrat wird es zu einer blauen durchscheinenden Masse aufgelöst, die aber durch Wasser zersetzt wird. In Kalilauge ist das schon fertige Oxyd wenig oder gar nicht löslich, aber wenn es im Entstehungsmomente mit Kali in Berührung ist, löst es sich mit intensiv blauer Farbe darin auf. Durch Kochen, sowie bei längerem Stehen an der Luft, scheidet es sich als braunes Hydrat wieder daraus ab. Es bildet sich daher auch sehr leicht, wenn Kobaltoxydulhydrat bei Gegenwart von Alkali der Luft ausgesetzt wird, während dasselbe für sich allein sich nur wenig höher oxydirt (vergl. den Art. Kobaltoxydul). In Ammoniak ist das Kobaltoxyd nicht löslich, es bildet sich aber eine unlösliche Verbindung desselben mit Ammoniak, wenn ein Kobaltoxydulsalz an der Luft mit überschüssigem Ammoniak gefällt wird, indem das Oxydul dann unter dem Einfluss des Ammoniaks Sauerstoff aufnimmt. Die so entstandene Verbindung ist grün oder gelb. Eine andere Art von Verbindungen mit Ammoniak entsteht, wenn ein Kobaltoxydulsalz mit überschüssigem Ammoniak vermischt und diese Mischung der Luft ausgesetzt wird, wobei sie Sauerstoff absorbirt. Diese enthalten indess aufserdem noch eine Säure und scheinen blofse Doppelsalze zu seyn (vergl. die Artikel Kobaltoxydul und Kobaltsalze). *Schn.*

Kobaltoxydhydrat s. Kobaltoxyd.

Kobaltoxyd-Oxydul. Die beiden Oxyde des Kobalts sind sehr geneigt, Verbindungen mit einander zu bilden, weil das Kobaltoxydul eine entschiedene Basis ist, das Oxyd dagegen den Charakter einer schwachen Säure hat. Es sind zwei solcher Verbindungen bekannt, eine aus Co_3O_4 oder $CoO . Co_2O_3$, die andere aus Co_6O_7 oder $4 CoO . Co_2O_3$ bestehend. Die Verbindung Co_3O_4 entsteht, nach Winckelblech und Beetz, wenn das Kobaltoxyd bis zum schwachen Glühen erhitzt wird, wobei Sauerstoff entweicht. Es ist ein schwarzes Pulver. Die Verbindung Co_6O_7 bildet sich nach denselben Chemikern beim Glühen von metallischem Kobalt, Kobaltoxydul, kohlensaurem oder oxalsaurem Kobaltoxydul an der Luft oder in Sauerstoffgas. Sie hat nach ihnen eine durchaus constante Zusammensetzung, und nimmt nicht mehr Sauerstoff auf, während Hess angiebt, dass beim Glühen von oxalsaurem Kobaltoxydul oder Kobaltoxydulhydrat an der Luft die Verbindung Co_3O_4 entstehe. Wahrscheinlich bildet die Verbindung Co_3O_4 sich nur bei schwächerer Glühhitze, und geht bei starkem Glühen unter Sauerstoffverlust in die andere Verbindung über. In sehr starker Hitze

soll sie sich sogar in Oxydul verwandeln. Nach Beetz entsteht die Verbindung Co_6O_7 auch durch starkes Glühen von Kobaltchlorür an der Luft, wobei das Chlor vollständig entweicht. Sie ist ebenfalls ein schwarzes Pulver. Beide Verbindungen werden von Säuren nur schwierig aufgelöst. Das aus Kobaltchlorür dargestellte Oxyd-Oxydul wird nach Beetz selbst von concentrirten Säuren nicht gelöst, aber wenn es mit Kalihydrat geschmolzen und das Kali dann durch Wasser wieder ausgezogen wurde, ist es in Salzsäure leicht löslich. — Wenn frisch gefälltes Kobaltoxydulhydrat der Luft ausgesetzt wird, so färbt es sich unter Sauerstoffaufnahme dunkler. Dabei bildet sich wahrscheinlich Kobaltoxydoxydul-Hydrat. Diese Umwandlung erfolgt indess sehr langsam und unvollständig. Bei Gegenwart von freiem Alkali geschieht sie rascher, und die so veränderten Niederschläge wurden früher auch für Oxydul-Verbindungen gehalten, nach Beetz enthalten sie indess Kobaltoxyd, welches mit einem Theil des Alkali unlöslich verbunden ist (vergl. d. Art. Kobaltoxydul). *Schn.*

Kobaltoxydul, *oxydum cobaltosum*, Kobaltoxyd nach Berzelius, *protoxyde de Cobalt.* Formel: CoO.

Das Kobaltoxydul entsteht beim Auflösen des Kobalts in Sauerstoffsäuren. Es bildet sich auch, wenn Kobalt an der Luft geglüht wird, wird dann aber gewöhnlich höher oxydirt. Im reinen Zustande erhält man es durch Glühen von Kobaltoxydulhydrat oder kohlensaurem Kobaltoxydul bei Ausschluss der Luft. Es ist ein olivengrünes Pulver. Beim Glühen an der Luft verwandelt es sich, nach Winckelblech und Beetz, in Oxyd-Oxydul ($4\,CoO.Co_2O_3$). Durch Wasserstoffgas und durch Kohle wird es bei Glühhitze zu Metall reducirt. Von Säuren wird es mit rother Farbe aufgelöst. In Glasflüssen, Borax, Phosphorsalz etc., löst es sich beim Schmelzen mit schön blauer, bei Kerzenlicht violetter Farbe, die sehr intensiv ist, so dass dadurch sehr kleine Mengen erkannt werden können. Man glaubte früher, dass das Kobaltoxydul sich auch mit Basen verbinde, indem es von schmelzendem Kalihydrat und als Hydrat auch von Kalilauge mit blauer Farbe gelöst wird. Nach Beetz ist dies indess immer Folge einer Einmengung von Oxyd, und das reine Oxydul wird nach ihm von Kali nicht aufgelöst. Ammoniak löst das Oxydulhydrat mit rother Farbe, wahrscheinlich aber nur bei Gegenwart eines Ammoniaksalzes. An der Luft geht es in dieser Lösung in Oxyd über, wodurch die Farbe dunkler und bräunlich wird (vergl. Kobaltoxyd und Kobaltsalze). Es bildet eigenthümliche gefärbte Verbindungen mit Thonerde, Talkerde und Zinkoxyd, von denen man bis jetzt annimmt, dass sie Kobaltoxydul und nicht Oxyd enthalten (s. d. Art. Leithner's Blau, Magnesia und Magnesiasalze und Rinman's Grün).

Das Kobaltoxydulhydrat entsteht durch Fällen eines aufgelösten Kobaltoxydulsalzes mit einem Alkali. Dabei bildet sich unter anscheinend denselben Umständen bald ein blauer, violetter oder grünlicher bald ein rosenrother oder bräunlich-rother Niederschlag, und man war lange in Zweifel, wodurch diese Erscheinung bedingt werde. Versuche, welche von Beetz [1]) angestellt wurden, haben ergeben, dass sie hauptsächlich von der Einwirkung der Luft herrührt, indem das Kobaltoxydul

[1]) Annalen der Physik. Bd. LXI. p. 472.

sich leicht höher oxydirt und dadurch eine andere Farbe annimmt. Wenn die Kobaltlösung und das Fällungsmittel frei sind von Oxyd und absorbirter Luft, so entsteht nach Beetz in der Kälte zuerst immer ein blauer Niederschlag. Dieser Niederschlag ist ein basisches Kobaltoxydulsalz, welches, wenn es auch von verschiedenen Säuren herrührt, doch ziemlich dieselbe Farbe hat. Nach einiger Zeit wird er rosenroth und ist dann in Kobaltoxydulhydrat verwandelt. Diese Veränderung erfolgt in der Wärme schneller wie in der Kälte, und sie tritt auch rascher ein, wenn der Niederschlag durch Kali, als wenn er durch Ammoniak gebildet wurde. Wird das Kobaltoxydulhydrat in einem besonderen Apparat in einer möglichst sauerstofffreien Atmosphäre ausgewaschen und getrocknet, so behält es seine rosenrothe Farbe bei. Es besteht aus $CoO . HO$; bei anfangender Glühhitze wird das Wasser ausgetrieben. Hat die Luft dagegen Zutritt, so färbt der rosenrothe Niederschlag sich bräunlich durch theilweise Umwandlung in Kobaltoxyd, die jedoch nur sehr gering ist, so dass sie auf die Zusammensetzung kaum einen merklichen Einfluss hat, sich aber dadurch zu erkennen giebt, dass der Niederschlag nachher mit Salzsäure Chlor entwickelt. Bei Gegenwart von überschüssigem Alkali erfolgt diese Oxydation rascher, weil das Alkali sich mit dem Oxyd zu verbinden strebt, und deshalb prädisponirend wirkt. Wird Kobaltoxydulhydrat mit Kalilösung übergossen und der Luft ausgesetzt, so bildet sich eine blaue Lösung von Kobaltoxyd-Kali, aus welcher durch Kochen, sowie bei längerem Stehen auch in der Kälte das Kobaltoxyd als braunes Hydrat ($Co_2O_3 . 2HO$) ausgeschieden wird. Durch fortgesetzte Behandlung geht das Oxydulhydrat auf diese Art gänzlich in Oxydhydrat über. Durch theilweise Umwandlung, indem das entstandene Oxyd durch das Kochen wieder ausgeschieden wird, nimmt es beim Kochen mit Kali an der Luft eine bräunliche Farbe an. Andererseits wird der bräunliche Niederschlag durch Behandlung mit Kali in der Kälte wieder roth, indem dieser das Oxyd auszieht. Wird eine nicht luftfreie Kobaltlösung mit Kali vermischt, so entsteht ein violetter oder schmutzig blauer Niederschlag. Derselbe ist, nach Beetz, ein Gemenge von einem blauen basischen Salz und einem Kobaltoxyd-Kali, welches weniger Kobalt enthält, als die blaue lösliche Kaliverbindung, und durch Digeriren mit mehr Kali in diese übergeführt wird. Beim Stehen wird seine Farbe röthlicher, weil das basische Salz in Oxydulhydrat übergeht, und dies bei Kali schneller erfolgt, als die Umwandlung durch Oxydation, obschon sonst das basische Salz leichter in Oxyd übergeht, als das Oxydulhydrat. (Nach anderen Angaben indess wird der durch Kali hervorgebrachte blaue Niederschlag durch Berührung mit der Luft grün.) Ist das Alkali dagegen Ammoniak, so verwandelt das basische Salz sich langsamer in Oxydulhydrat, hat daher mehr Zeit sich zu oxydiren, und das unlösliche Kobaltoxyd - Ammoniak hat zugleich eine stärker tingirende Kraft als die Kali - Verbindung. Ammoniak giebt deshalb mit Kobaltlösung bei Luftzutritt einen grünen Niederschlag, welcher im Anfange ein Gemenge von basischem Salz und unlöslichem Kobaltoxyd-Ammoniak, weiterhin ein Gemenge von diesem und Oxydulhydrat ist, worin sich die Farbe des letzteren wegen der Färbekraft des ersteren wenig geltend machen kann. Weiterhin soll dieser Niederschlag gelb werden, in welchem Zustande er dann vielleicht die reine Ammoniakverbindung ausmacht.

Schn.

Kobaltoxydulhydrat s. Kobaltoxydul.

Kobaltsäure s. Kobaltsalze.

Kobaltsalze. Das Kobalt bildet zwei Reihen von Sauerstoffsalzen, Kobaltoxydul- und Kobaltoxydsalze. Die Kobaltoxydulsalze sind die bekannteren und gewöhnlichen Salze des Kobalts. Ihnen entspricht eine Reihe von Haloïdsalzen, die aus 1 At. Kobalt und 1 Aeq. des Salzbilders bestehen. Sie entstehen durch Auflösen des Oxyduls oder des Metalls in Sauerstoffsäuren, im letzteren Fall, wenn nicht die Säure selbst den Sauerstoff hergiebt, unter Entwickelung von Wasserstoffgas; die Haloïdsalze durch Auflösen des Oxyduls oder Metalls in der betreffenden Wasserstoffsäure. Beide Arten von Salzen bilden sich aufserdem sehr leicht aus den Oxydsalzen oder den diesen entsprechenden Haloïdverbindungen (s. u.). Sie sind im wasserhaltigen Zustande meist roth, im wasserfreien dagegen blau, oder, wenn sie unlöslich sind, violett. Zuweilen nimmt ihre Auflösung eine grüne Farbe an. Dies rührt dann oft wohl davon her, dass sie zugleich ein Eisen- oder Nickelsalz enthält, in anderen Fällen entsteht sie dadurch, dass in der Flüssigkeit zugleich Kobaltoxyd enthalten ist, welches mit dem Oxydul grüne Doppelsalze bildet, wie es z. B. von dem oxalsauren Salze genauer bekannt ist. Die Ursache der Farbeveränderungen — zuweilen werden die Lösungen auch gelblich oder bräunlich — ist indess noch nicht für alle Fälle genügend bekannt. Durch Glühen werden die meisten Kobaltoxydulsalze zersetzt, und das Oxydul höher oxydirt. Mit Ammoniak bilden sie gern Doppelsalze, die jedoch wenig bekannt sind. Das Oxydulhydrat und das kohlensaure Oxydul ist deshalb in Ammoniaksalzen löslich. Das Kobaltoxydul ist sehr geneigt, basische Salze zu bilden.

Die Auflösungen der Kobaltoxydulsalze geben mit Kali einen blauen Niederschlag von einem basischen Salz, welcher beim Stehen, rascher beim Erwärmen, rosenroth wird, und dann aus Oxydulhydrat besteht. Enthält die Flüssigkeit absorbirte Luft, so hat der Niederschlag eine mehr unreine Farbe, und enthält dann Oxyd-Oxydul oder Kobaltoxyd-Kali. An der Luft bleibt der Niederschlag in diesem Fall nach gewissen Angaben schmutzig blau oder violett, nach anderen wird er olivengrün (vergl. d. Art. Kobaltoxydul). Im Ueberschuss von Kali ist er unlöslich, wenn er aber Oxyd enthält, kann er die alkalische Flüssigkeit blau färben, indem diese das Kobaltoxyd mit blauer Farbe auflöst. Enthält die Flüssigkeit eine genügende Menge Salmiak, so entsteht in der oxydfreien Lösung durch Kali kein Niederschlag, wenn man nicht viel Kali zusetzt und die Flüssigkeit kocht, so dass das Ammoniaksalz zersetzt und das Ammoniak ausgetrieben wird. Ammoniak bewirkt in Kobaltoxydulsalzen einen blauen Niederschlag, der bei abgehaltener Luft allmälig roth, an der Luft und in lufthaltigen Flüssigkeiten dagegen grün wird. Enthält die Lösung ein Ammoniaksalz oder freie Säure, so dass durch den Zusatz des Ammoniaks viel Ammoniaksalz entsteht, so wird durch überschüssig zugesetztes Ammoniak kein Niederschlag hervorgebracht, sondern die Flüssigkeit bleibt klar und färbt sich intensiver roth. Setzt man sie dann der Luft aus, so färbt sie sich von oben nach unten dunkler und bräunlich, indem das Oxydul sich höher oxydirt. Ist die Kobaltlösung neutral, so wird von dem entstandenen Ammoniaksalz und dem Ueberschuss des Ammo-

niaks auch ein Theil des Niederschlags wieder aufgelöst. Die Angaben weichen aber darüber ab, ob in diesem Fall eine vollständige Lösung eintritt. Nach den meisten bleibt dabei ein Theil mit grüner oder blauer Farbe ungelöst, löst sich aber beim Stehen an der Luft allmälig mit brauner Farbe auf (s. unten u. d. Art. Kobaltoxydul). Kohlensaure Alkalien geben mit Kobaltoxydulsalzen einen blafs pfirsichblüthrothen Niederschlag, welcher beim Erhitzen blau oder violett wird. In Ammoniaksalzen ist dieser Niederschlag löslich. Durch kohlensaure Erden wird das Kobaltoxydul in der Kälte nicht gefällt, dagegen wohl beim Erwärmen. Phosphorsaures Natron bewirkt in neutralen Lösungen einen blauen, Oxalsäure einen blafs rosenrothen Niederschlag; der letztere bildet sich erst allmälig. Ferrocyankalium giebt einen grünen, Ferridcyankalium einen dunkelbraunrothen Niederschlag, Galläpfeltinctur bewirkt nur in den Salzen der schwächeren Säuren eine Trübung. Durch Schwefelwasserstoff werden die Kobaltoxydulsalze der stärkeren Säuren nicht gefällt, sobald sie einen auch nur sehr geringen Ueberschuss der Säure enthalten. Sind sie ganz neutral, so entsteht durch Schwefelwasserstoff ein geringer braunschwarzer Niederschlag von Schwefelkobalt, bis die Lösung bis zu einem gewissen Grade sauer geworden ist. Aus den Kobaltoxydulsalzen der schwächeren Säuren, z. B. der Essigsäure, wird durch Schwefelwasserstoff ein weit gröfserer Theil des Kobalts gefällt, und wenn die frei gewordene Säure sich nicht zu sehr in der Flüssigkeit anhäuft, so kann es aus essigsaurem Kobaltoxydul dadurch vollständig niedergeschlagen werden. Durch aufgelöste Schwefelalkalien und Sulfhydrate wird das Kobalt vollständig als braunschwarzes Schwefelkobalt gefällt. Der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich. Durch Zink soll das Kobalt aus der salzsauren Lösung gefällt werden, jedoch nicht vollständig. Mittelst des Löthrohrs erkennt man die kleinsten Mengen, sowohl von Kobaltoxydul- wie Oxydsalzen, daran, dass die Borax- und Phosphorsalzperle dadurch schön blau gefärbt werden. Mit Soda auf der Kohle wird aus ihnen metallisches Kobalt als graues, magnetisches Pulver reducirt.

Die Kobaltoxydsalze sind vorzüglich dadurch charakterisirt, dass sie sehr unbeständig sind und äufserst leicht in Oxydulsalze übergehen. Die stärkeren Säuren lösen das Kobaltoxydhydrat zwar in der Kälte im Anfang ohne Zersetzung auf, fangen aber auch gleich an Sauerstoff zu entwickeln, und enthalten dann nur noch ein Oxydulsalz; in der Wärme und am Licht erfolgt dies schneller. Die schwächeren Säuren, wie Essigsäure, bilden dagegen constantere Verbindungen. Essigsäure löst das Kobaltoxydhydrat mit dunkelbraungelber Farbe auf. Kaustische und kohlensaure Alkalien bewirken in dieser Lösung einen braunen, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag. Oxalsaures Alkali färbt sie allmälig grün durch Bildung von oxalsaurem Kobaltoxyd-Oxydul. Beim Verdunsten, selbst ohne Erwärmen, wird das essigsaure Kobaltoxyd zersetzt; es lässt eine braune Masse zurück, aus welcher Wasser essigsaures Kobaltoxydul auszieht, mit Zurücklassung eines braunen unlöslichen Körpers. Beim Kochen wird die Lösung sogleich unter Ausscheidung von Oxydhydrat zersetzt. Die dem Oxyd entsprechenden Kobalthaloïdverbindungen sind ebenfalls höchst unbeständig; das Kobaltoxyd entwickelt mit Salzsäure schon in der Kälte Chlor und verwandelt sich beim Erwärmen damit sogleich in Chlorür.

Eine eigenthümliche Classe von Kobaltoxydverbindungen entsteht, wenn man Kobaltoxydulsalze mit Ammoniak übersättigt und die filtrirte Flüssigkeit der Luft aussetzt, wobei sie sich unter Aufnahme von Sauerstoff dunkelbraun färbt. Lässt man eine solche Lösung stehen, bis das freie Ammoniak verdunstet ist, so hat sie, nach Beetz, die Farbe von Burgunderwein und reagirt vollkommen neutral. Sie enthält dann — nach Analysen, welche Beetz mit einer auf solche Art aus salpetersaurem und aus schwefelsaurem Kobaltoxydul dargestellten Flüssigkeit anstellte — auf 1 At. Kobaltoxyd 4 Aeq. Ammoniak (oder Ammoniumoxyd) und 4 At. Säure. Die Verbindung mit Salpetersäure ist krystallisirbar, und bildet Nadeln von brauner Farbe, lässt aber beim Behandeln mit Wasser Oxydhydrat ungelöst. Berzelius interpretirt diese Zusammensetzung so, dass er in der Flüssigkeit ein mit Ammoniak verbundenes Doppelsalz $= NH_4O \,.\, SO_3 + Co_2O_3 \,.\, 3SO_3 + 3NH_3$ oder $NH_4O \,.\, NO_5 + Co_2O_3 \,.\, 3NO_5 + 3NH_3$ annimmt. Beim Kochen der Flüssigkeit, wobei das Kobalt sich als braunes Oxydhydrat ausscheidet, verwandeln sich die 3 Aeq. Ammoniak, nach ihm, in Ammoniumoxyd, und entziehen dann dem Kobaltoxyd seine Säure. Setzt man aber vorher eine hinreichende Menge von einem Ammoniaksalz zu, so wird durch Kochen nichts abgeschieden, so wie in diesem Fall auch, wie oben angeführt wurde, durch das Ammoniak im Anfang kein Niederschlag entsteht. Durch Kali wird aus der Lösung Kobaltoxydhydrat gefällt. Man vermuthete früher, dass in der mit Ammoniak übersättigten Kobaltlösung durch Einwirkung der Luft eine Kobaltsäure gebildet werde, von noch gröfserem Sauerstoffgehalt als das Kobaltoxyd, und dass diese Flüssigkeit demnach kobaltsaures Ammoniak enthalte. Winckelblech und Beetz haben diese Vermuthung zwar nicht bestätigt gefunden, sie nehmen vielmehr an, dass die Flüssigkeit nur Kobaltoxyd enthält, aber durch diese Annahme lassen sich noch nicht alle hier auftretenden Erscheinungen erklären. Dahin gehört, dass nach L. Gmelin die vorhin erwähnte krystallisirte salpetersaure Verbindung in Berührung mit Wasser unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat Stickstoffgas entwickelt; dass dasselbe Gas entwickelt wird, wenn man die ammoniakalische an der Luft gebräunte Flüssigkeit kocht, wobei sie roth wird, oder wenn man sie mit Kali vermischt, wobei sich Oxydhydrat ausscheidet. Bei Annahme einer Kobaltsäure lässt sich die Stickstoff-Entwickelung davon ableiten, dass die Kobaltsäure durch den Wasserstoff des Ammoniaks zu einer niedrigern Oxydationsstufe reducirt wird. Die Nichtexistenz einer Kobaltsäure ist also wohl noch nicht als ganz entschieden anzusehen, und diese Verhältnisse erfordern noch eine fernere Untersuchung [1]). *Schn.*

Kobaltschwärze. Trivialname für den schwarzen Erdkobalt (s. d.). *Th. S.*

Kobaltseleniet, Selenkobalt. Das Kobalt vereinigt sich mit dem Selen beim Erwärmen unter Feuerentwickelung zu einer grauen, metallglänzenden Masse von blättrigem Gefüge, in der Rothglühhitze schmelzbar (Berzelius). *Schn.*

[1]) Gmelin's Handbuch d. Chemie. 4. Aufl. Bd. III. p. 321. u. Beetz in Pogg. Annal. Bd. 61. p. 486.

Kobaltsesquichlorür s. Kobaltchlorid.

Kobaltsesquioxyd s. Kobaltoxyd.

Kobaltspeise. Dieselbe wird auf Blaufarbenwerken, welche nickelhaltige Kobalterze zur Smaltefabrikation anwenden, als Nebenproduct gewonnen. Sie sondert sich hier in den Schmelzöfen ab, aus denen von Zeit zu Zeit ausgeschöpft wird. Ihre Hauptbestandtheile sind Nickel und Arsenik, weswegen man sie auch Nickelspeise nennt. Analysen solcher Speisen haben Berthier[1]), Wille[2]), Wöhler[3]) und Francis[4]) geliefert.

	Berthier.	Wille.	Wöhler.	Francis.
Arsenik	37,8	40,47	44,10	34,07
Schwefel	7,8	2,55	1,65	1,01
Nickel	49,0	52,63	52,70	52,58
Kobalt	3,2	Spur		3,28
Eisen	—	2,72	1,60	10,06
Kupfer	1,6	1,62		—
Antimon	Spur	—	—	—
	99,4	99,99	100,05	101,00

Die Zusammensetzung der von Wöhler analysirten, krystallisirten Kobaltspeise kommt dem Verhältnisse $Ni_3 As$ sehr nahe, von welchem sich auch die Wille'sche Analyse nicht bedeutend entfernt. Ganz abweichend hiervon steht aber die von Francis analysirte, ebenfalls krystallisirte Kobaltspeise da, in welcher sich Ni : As wie 14 : 3 oder vielleicht wie 5 : 1 verhält (Francis, l. c.) — Die Kobaltspeisen, welche sich in älterer Zeit auf manchen Blaufarbenwerken unbenutzt anhäuften, bilden, seit der Anwendung des Nickels zum Neusilber, eine sehr gesuchte Handelswaare. Die Methode, nach welcher man — theils auf trockenem, theils auf nassem Wege — Nickel und Kobalt fast chemisch rein im Grofsen daraus abscheidet, ist das Geheimniss der Neusilberfabriken. *Th. S.*

Kobaltsulfocyanür, Schwefelcyankobalt, Rhodankobalt (Berz.), $Co . C_2 N S_2$. Durch Auflösen von Kobaltoxydulhydrat in Schwefelblausäure bildet sich, nach Meitzendorff, eine schön rothe Flüssigkeit, die beim Abdampfen blau wird, und über Schwefelsäure zu einer blauen Krystallmasse eintrocknet, die wahrscheinlich aus $2 (Co . C_2 N S_2) + HO$ besteht und sich in Wasser und Weingeist leicht auflöst. Nach Grotthuss stellt man es dar durch Vermischen einer weingeistigen Lösung von Kaliumsulfocyanür mit trockenem, zerriebenem schwefelsauren Kobaltoxydul, wobei das Kobalt sich in Sulfocyanür verwandelt und sich als solches auflöst, während schwefelsaures Kali sich ausscheidet. Die filtrirte blaue Flüssigkeit giebt bei langsamem Verdunsten blaue Prismen, die in feuchter Luft zu einer violetten und dann rothen Flüssigkeit zerfliefsen, und sich in Wasser mit rosenrother Farbe auflösen. *Schn.*

[1]) Annales de Chim. et de Phys. XXV. p. 94.
[2]) Karst. Arch. XVI. S. 190.
[3]) Annalen der Physik. Bd. XXV. S. 302.
[4]) Annalen der Physik. L. S. 519.

Kobaltsulfuret, Schwefelkobalt. Kobalt und Schwefel bilden mit einander mehrere Verbindungen. 1) Kobaltsulfuret, Einfach-Schwefelkobalt, CoS. Es bildet sich, nach Proust, wenn man auf glühendes metallisches Kobalt Schwefel wirft, wobei eine Feuererscheinung eintritt und das Product durch die Hitze ins Schmelzen geräth. Es ist eine graue, metallglänzende, blättrige Masse. Man kann es auch durch Glühen von Kobaltoxydul mit Schwefel darstellen, wobei schweflige Säure entweicht. Nach Berthier entsteht es auch durch heftiges Glühen von schwefelsaurem Kobaltoxydul im Kohlentiegel, und ist dann magnetisch. Auf nassem Wege bildet es sich, wenn in essigsaures Kobaltoxydul Schwefelwasserstoffgas geleitet, oder wenn ein anderes Kobaltoxydulsalz mit einem Sulfhydrat gemischt wird. Es bildet dann einen schwarzen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen beim Erhitzen noch viel Wasser verliert, und sich im feuchten Zustande an der Luft langsam oxydirt, unter Bildung von schwefelsaurem Kobaltoxydul. In Schwefelalkalien ist dieser Niederschlag nicht löslich. Von concentrirteren Säuren wird das Kobaltsulfuret, sowohl das auf trockenem, wie das auf nassem Wege dargestellte, leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgelöst, in verdünnten und kalten Säuren ist es aber, selbst das auf nassem Wege gebildete, nur wenig löslich, und von verdünnter Essigsäure wird es fast gar nicht aufgelöst. Es verbindet sich mit den Sulfiden und bildet damit Schwefelsalze, die sämmtlich in Wasser unlöslich sind. Aus den Auflösungen mehrerer anderer Metalle, z. B. aus Eisen-, Nickel-, Kupfer- und Silbersalzen schlägt es, nach Anthon, Schwefelverbindungen dieser Metalle nieder, während in der Lösung ein Kobaltoxydulsalz entsteht. — Das Einfach-Schwefelkobalt bildet eine Verbindung mit dem Kobaltoxydul, welche von Arfvedson entdeckt wurde. Man erhält dieselbe, indem man über glühendes schwefelsaures Kobaltoxydul Wasserstoffgas leitet. Dabei bilden sich Wasser und schweflige Säure, und als Rückstand bleibt eine dunkelgraue zusammengebackene Masse, die durch fernere Einwirkung von Wasserstoff nicht mehr verändert wird. Sie ist, nach Arfvedson, eine Verbindung von 1 At. Kobaltsulfuret mit 1 At. Kobaltoxydul. Kalte Salzsäure löst daraus nur das Oxydul auf, in der Wärme wird aber auch das Schwefelkobalt aufgelöst.

2) Kobaltsesquisulfuret, Anderthalb-Schwefelkobalt, Co_2S_3, kommt als Mineral vor, und führt als solches den Namen Kobaltkies (s. d. Art.). Künstlich erhält man es durch Fällung von essigsaurem Kobaltoxyd mit Schwefelwasserstoff, oder, nach Berzelius, indem man Kobaltoxydhydrat gelinde, nicht bis zum Glühen, in Schwefelwasserstoffgas erhitzt. Es hat eine dunkelgraue Farbe. Nach Fellenberg entsteht es auch durch Glühen von Kobaltoxydul mit Schwefel und einem Alkali; es bildet dann graphitähnliche Blättchen. Nach Arfvedson giebt das von ihm entdeckte Oxysulfuret durch Erhitzen in Schwefelwasserstoffgas ein Product, welches wahrscheinlich eine Verbindung von Einfach- und Anderthalb-Schwefelkobalt ist.

3) Kobaltbisulfuret, Zweifach-Schwefelkobalt, CoS_2, findet sich als Mineral, in Verbindung mit Arsenikkobalt, als Kobaltglanz (s. d.). Nach den Versuchen von Setterberg entsteht diese Verbindung, wenn Kobaltoxydul mit seinem dreifachen Gewicht (oder kohlensaures Kobaltoxydul mit seinem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht) Schwe-

fel gemengt, und dieses Gemenge in einer Glasretorte erhitzt wird, wobei Wasser und schweflige Säure gebildet werden. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis kein Schwefel mehr abdestillirt, die Masse darf aber nicht glühend werden, weil das Bisulfuret sich dann zersetzen würde. Das Product ist ein schwarzes, glanzloses Pulver, welches beim Glühen Schwefel verliert und ein graues Schwefelkobalt zurücklässt. Von Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure und Königswasser, wird es nicht angegriffen. Nach Setterberg bildet das Zweifach-Schwefelkobalt sich auch, wenn man das Sesquisulfuret mit Salzsäure behandelt. Dieses theilt sich dann nämlich in Bisulfuret und in Einfach-Schwefelkobalt, welches letztere von der Säure gelöst wird. Wird die so auf nassem Wege gebildete Verbindung im gewaschenen feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, so oxydirt sie sich und verwandelt sich zum Theil in schwefelsaures Kobaltoxydul und freie Schwefelsäure. *Schn.*

Kobaltsuperoxyd s. **Kobaltoxyd.**

Kobaltultramarin s. **Smalte.**

Kobaltvitriol. Der natürlich vorkommende Kobaltvitriol ist von Kopp[1], Winkelblech[2]) und Schnabel[3]) analysirt worden.

	Kopp.	Winkelblech.	Schnabel.
Schwefelsäure	19,74	29,053	28,81
Kobaltoxydul	38,71	19,909	23,30
Wasser	41,55	46,830	45,22
Talkerde	—	3,864	0,88
Kalkerde	—	—	0,43
Kupferoxyd	—	—	0,30
Chlor	—	—	0,04
Erdiger Rückstand	—	—	1,14
	100,00	99,656	100,12

Der von Schnabel analysirte Kobaltvitriol entspricht der Formel $CoO.SO_3 + 7HO$; der von Winkelblech analysirte ist $3(CoO.SO_3 + 7HO) + (MgO.SO_3 + 7HO)$, d. h. eine Verbindung von 3 Atomen Kobaltvitriol mit 1 Atom Bittersalz. In dem von Kopp analysirten Kobaltvitriol (von Bieber) ist das Sauerstoff-Verhältniss von $SO_3 : CoO : HO = 11,82 : 8,25 : 36,93$, welches in dieser Gestalt zu durchaus keiner wahrscheinlichen Formel führt[4]). Nimmt man dagegen an, dass ein Theil des Wassers polymer-isomorph mit Kobaltoxydul auftritt, so kann jenes Verhältniss umgeformt werden zu 11,82 : 12,00 : 25,68, in welcher Gestalt es annähernd der Formel $3(CoO).SO_3 + 6HO$ entspricht. — Der Kobaltvitriol, als Zersetzungsproduct von Kobalterzen, wird in mehreren Kobaltgruben angetroffen; unter anderen zu Bieber im Hanauischen und zu Mudersbach bei Siegen. *Th. S.*

Kobellit. Dieses nach v. Kobell benannte Mineral hat nach Setterberg's Analyse[5]) eine Zusammensetzung, welche durch die Formel

$$3FeS.2SbS_3 + 3PbS.Bi_2S_3$$

[1]) Gehlen's Journ. VI. S. 157.
[2]) Journal für pract. Chemie. Bd. IV. S. 62.
[3]) Rammelsberg's Handw. Suppl. IV. S. 118.
[4]) Rammelsberg's Handw. S. 354.
[5]) Annalen der Physik. Bd. LV. S. 635.

ausgedrückt werden kann. Das erste Glied derselben ist die Formel des Berthierits. — Der Kobellit kommt auf den Kobalterz-Lagerstätten zu Hvena in Schweden vor, und bildet hier strahlige, metallisch glänzende Massen von dunkel bleigrauer Farbe. Specif. Gew. = 6,29 — 6,32.

Th. S.

Kochen, Kochpunct, s. **Sieden, Siedepunct.**

Kochsalz, Gewinnung. Das Kochsalz, Chlornatrium (siehe **Natriumchlorür**), wird theils als Steinsalz (s. d.) gewonnen, theils aus den Salzsoolen und aus dem Meerwasser dargestellt.

Die **Gewinnung des Steinsalzes** ist ein rein bergmännischer Process. Zuweilen zieht man es vor, anstatt ein Salzlager bergmännisch abzubauen, dasselbe durch hineingeleitetes Wasser allmälig aufzulösen und diese künstlich bereitete Salzlösung wie eine natürliche Salzsoole zu behandeln.

Die **Salzsoolen**, d. h. natürlich fliefsende oder erbohrte Quellwässer mit einem, im Verhältniss zu anderen darin vorkommenden Salzen, mehr oder weniger vorherrschenden Kochsalzgehalt, bilden, nächst dem Steinsalz, das wichtigste Material zur Kochsalz-Gewinnung. Sowohl ihr Procent-Gehalt an Kochsalz als an anderen Salzen ist an verschiedenen Orten sehr verschieden, wie folgende Uebersicht beispielsweise darthut.

	Schönebeck.	Dürrenberg.	Artern.	Kreuznach.	Schwalheim.
Kochsalz	9,623	6,599	2,829	1,415	0,155
Chlorkalium	0,007	0,008	0,004	0,006	—
Chlormagnesium	0,083	0,092	0,038	0,023	0,023
Chlorcalcium	—	—	—	0,261	—
Chlorlithium	—	—	—	Spur	—
Brommagnesium	—	—	—	—	Spur
Bromnatrium	—	—	—	—	—
Jodmagnesium	—	—	—	Spur	—
Schwefelsaures Kali . . .	0,014	0,004	0,004	—	—
Schwefelsaurer Kalk . . .	0,339	0,250	0,158	—	—
Schwefelsaures Natron . .	0,249	0,208	0,092	—	0,008
Schwefelsaure Bittererde . .	0,012	0,004	0,004	—	—
Kohlensaurer Kalk . . .	0,026	0,058	0,042	0,003	0,056
Kohlensaure Bittererde . .	—	—	—	0,001	0,005
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,001	0,004	0,012	0,005	0,001
Kohlensaures Natron . . .	—	—	—	—	—
Kohlensaures Manganoxydul	—	—	—	—	—
Phosphorsaure Thonerde .	—	—	—	Spur	—
Thonerde	—	—	—	0,001	—
Kieselerde	—	—	—	0,013	0,002
Quell- und Quellsatzsäure .	—	—	—	—	Spur
Organische Materie . . .	0,001	0,012	0,017	Spur	—
Kohlensäure	—	—	—	—	0,296

Die Schwalheimer Soole wird wegen ihres sehr geringen Kochsalzgehaltes nicht benutzt. Solche schwache Soolen entstehen gewöhnlich dadurch, dass süfse Quellwässer — sogenannte wilde Wässer — sich mit den Soolquellen vermischen. An mehreren Orten ist es gelungen, letztere vor der Vermischung mit ersteren abzuleiten, was beträchtliche Erhöhungen des Salzgehaltes zur Folge hatte. Zu Rodenburg im Schaumburgischen wurde auf diese Weise der Gehalt der Soole von 0,6 Proc. bis auf 5,1 Proc. erhöht.

Die Darstellung des Kochsalzes aus den Salzsoolen geschieht durch Verdampfung ihres Wassers. Ein Theil der gelösten Substanzen scheidet sich hierbei früher, ein anderer später als das Kochsalz aus. Nur bei einem gewissen Procentgehalt — einer gewissen »Löthigkeit« — der Soole ist es ökonomisch ausführbar, die Verdampfung sogleich über Feuer vorzunehmen; schwache Soolen dagegen müssen einem vorläufigen Concentrations-Processe, dem Gradiren (s. d.), unterworfen werden. Im Allgemeinen pflegt man eine 16löthige (16 Proc. Kochsalz enthaltende) Soole als siedewürdig zu betrachten. Natürlich aber können Brennmaterialpreise, Arbeitslöhne u. s. w. gröfsere oder geringere Abweichungen hiervon bewirken. Es giebt Soolen, wie z. B. die von Lüneburg und von Wimpfen, welche fast als gesättigte Kochsalzlösungen zu betrachten sind. Sie enthalten nämlich 25 Proc. Kochsalz, also nur etwa 2 Proc. weniger, als das Wasser aufzunehmen vermag. — Das Gradiren der Soole, d. h. ihre bei gewöhnlicher Lufttemperatur künstlich beförderte Concentration, geschieht in den Gradirhäusern (s. Gradirwerk). Von der ursprünglichen Stärke der Soole und der Einrichtung des Gradirwerkes ist est abhängig, wie oft dieser Process wiederholt werden muss, um die Soole auf die erforderliche Löthigkeit zu bringen. Ist man einmal genöthigt zu gradiren, so muss es, besonders bei hohen Brennmaterialpreisen, natürlich von Vortheil seyn, nicht blofs jenes Minimum der Siedewürdigkeit (16löthig), sondern eine möglichst starke Concentration der Soole durch Gradirung zu erzielen. Auf der Saline Dürrenberg erhält man aus einer ursprünglich etwa 7,7 löthigen Soole durch die 1ste Gradirung eine 11,5 löthige, durch die 2te Gradirung eine 16,1 löthige, und durch die 3te Gradirung eine 22löthige Soole. Noch höher als bis zu 22 Proc. oder höchstens 23 Proc. zu gradiren ist nicht räthlich, weil dies Kochsalzverlust zur Folge hat. Durch das Gradiren wird die Soole nicht allein stärker, sondern auch reiner. An den Reisigbündeln des Gradirhauses setzen sich mehrere Stoffe — besonders Gyps, kohlensaurer Kalk und Eisenoxyd — als Incrustation, Dornstein (s. d.), ab. Wollte man eine mehr als 22 oder 23 löthige Soole gradiren, so würde der Dornstein kochsalzhaltig ausfallen. Als eine auf Salinen gemachte Erfahrung ist ferner zu erwähnen, dass eine bis auf etwa 15 Procent und darüber concentrirte Soole keiner Winterkälte ausgesetzt werden darf, indem sich sonst Na Ꞓl und $MgO.SO_3$ gegenseitig zu $NaO.SO_3$ und Mg Ꞓl umsetzen, welcher Procefs bei späterer Erwärmung nicht rückgängig gemacht wird. — Die siedewürdige Soole (gleichviel ob natürlich vorkommend oder durch Gradirung zur Siedewürdigkeit gebracht) wird in grofsen Pfannen von Eisenblech versotten, welche 400 — 1000 Rheinl. Quadratfufs Bodenfläche zu haben pflegen. Auf einigen Salinen sind noch gröfsere Pfannen gebräuchlich. Möglichst gute Benutzung des Brennmaterials, Beschützung der Pfanne gegen Beschädigungen verschiedener Art, so wie Bewahrung der Siedesoole vor

Unreinigkeiten, sind Momente, welche bei der Construction der Pfannen und Feuerungen, so wie überhaupt der ganzen Siedehäuser, Salzkothen, von Wichtigkeit sind. In Betreff der Feuerung giebt es hauptsächlich zwei Arten des Pfannen-Unterbaues, welche man durch die Benennungen Strahlenheerde und Circulirheerde unterschieden hat [1]). Neben den eigentlichen Siedepfannen bringt man mitunter Vorwärmpfannen, jedenfalls aber Behälter an, aus welchen die Siedepfannen gefüllt und im Maafse des daraus verdampften Wassers gespeist werden. Die Operation des Siedens zerfällt in zwei Abtheilungen, in das sogenannte »Stören« und »Soggen«. Während der ersten Abtheilung scheidet sich ein aus Gyps, Eisenoxyd, kohlensaurem Kalk, schwefelsaurem Natron, schwefelsaurer Magnesia, organischer Materie (Extractivstoff, Erdharz), etwas Kochsalz u. s. w. bestehender Niederschlag aus, welcher theils mittelst hölzerner Krücken entfernt wird, theils aber auch als Pfannenstein sich fest an den Pfannenboden setzt. Sobald sich, bei stetem Einlassen frischer Soole und dadurch unverändert erhaltenem Niveau in der Siedepfanne, eine Salzhaut bildet und die bekannten trichterförmigen Kochsalzkrystalle auf der Oberfläche der Soole sichtbar werden, wird mit jenem Einlassen aufgehört, und es beginnt nun das Soggen. Während das Stören bei starker Feuerung und in Folge davon heftigem Aufwallen der Soole geschah, wird das Soggen bei einer unter der Siedhitze liegenden Temperatur, etwa bei 75° — 90° C., betrieben, damit das niederfallende Kochsalz einen Grad der Grobkörnigkeit erlangt, welcher dasselbe als Handelswaare empfiehlt. Gegen das Ende des Soggens muss jedoch die Temperatur allmälig wieder erhöht werden, um die fremden Salze der concentrirter gewordenen Mutterlauge am Auskrystallisiren zu verhindern und die Ausscheidung des Kochsalzes zu erleichtern. Das nach und nach von der Oberfläche der Soole auf den Pfannenboden niedergefallene Kochsalz wird von Zeit zu Zeit mit hölzernen Krücken ausgezogen und in Räume dicht über oder neben der Siedepfanne geworfen, woselbst es, einer höheren Temperatur ausgesetzt, so lange liegen bleibt, bis die anhängende Salzlauge in die Pfanne zurückgelaufen ist. Das völlige Trocknen des Salzes geschieht in eigenen Trockenstuben, welche durch den von der Pfannenfeuerung kommenden warmen Luftstrom auf eine Temperatur von 50° — 60° C. gebracht werden. Man trocknet hier das Salz entweder in Körben oder breitet es auf Horden aus. In beiden Fällen sind zweckmäfsig eingerichtete Gerüste, zur Aufnahme der Körbe oder Horden, erforderlich, um den erwärmten Raum möglichst gut zu benutzen.

Die nach einem »Werk«, d. h. nach der Versiedung einer auf die gedachte Art mit Soole gespeisten Pfanne, zurückbleibende Mutterlauge (25 — 28 Cubikfufs bei gröfseren Pfannen) wird nicht sogleich abgelassen oder ausgeschöpft, sondern es werden, je nach der Menge derselben, noch eine, zwei oder mehrere Versiedungen bei Gegenwart derselben vorgenommen. Hat sie sich hierdurch bis zu einer gewissen Höhe in der Pfanne angesammelt, so bringt man sie entweder zur weiteren Versiedung in eine Bleipfanne oder zur einstweiligen Aufbewahrung in einen dazu vorgericheten Behälter. Ihr Salzgehalt wird theils zur Düngsalz-

[1]) Sowohl hierüber als auch in Bezug auf andere technische Details sehe man den Artikel Kochsalz in Schubarth's technischer Chemie, Karmarsch und Heeren's techn. Wörterbuch und Knapp's Lehrbuch d. chem. Technologie.

fabrikation, theils zur Darstellung von Jod und Brom benutzt. Auch wendet man die jod- und bromhaltige Mutterlauge (oder das Mutterlaugensalz) zu heilkräftigen Bädern gegen Skropheln, Gicht u. s. w. an. —

Aus der beschriebenen Art der Kochsalz-Gewinnung lässt sich schliefsen, dass das so erhaltene Salz von keiner chemischen Reinheit ist, und dass sich gegen Ende eines Sudes noch unreineres Kochsalz ausscheiden muss, als zu Anfang desselben. Analysen haben dies bestätigt. Berthier fand in dem Salz der französischen Saline Moutier:

	Kochsalz.	Chlor-magnesium.	Gyps.	Bittersalz.	Glauber-salz.
zu Anfang des Soggens	94,64	—	1,56	—	3,80
in der Mitte desselben	93,59	0,61	—	0,25	5,55
zu Ende desselben . .	85,50	2,00	—	12,50	—

Analysen des von verschiedenen Salinen in den Handel gebrachten Kochsalzes haben folgende Resultate ergeben:

	Schöne-beck.	Sulz.	Ludwigs-hall.	Königs-bronn.	Chateau Salins.	Moutier.
Kochsalz . . .	93,9	96,88	99,45	95,90	97,82	98,67
Chlormagnesium	0,3	3,12	—	—	2,12	0,18
Chlorcalcium .	—	—	—	0,27	—	—
Glaubersalz . .	1,0	—	0,05	—	—	0,75
Bittersalz . .	—	—	—	—	—	0,40
Gyps	0,8	—	0,28	1,10	—	—

Von allen beigemengten Salzen beeinträchtigt das Chlormagnesium, wegen seines scharfen Salzgeschmackes und seiner Eigenschaft, aus der Luft Feuchtigkeit anzuziehen und damit zu zerfliefsen, die Güte des Kochsalzes als Handelswaare am meisten. Zur Fortschaffung dieser Beimengung aus den betreffenden Soolen hat Berthier folgendes Verfahren angegeben. Man bringt eine zur Zersetzung des vorhandenen Mg Gl hinreichende Quantität gelöschten Kalk in die Siedepfanne, wodurch Ca Gl gebildet und Magnesia abgeschieden wird. Beim Eindampfen zerlegt sich alsdann das Chlorcalcium mit dem vorhandenen Glaubersalz zu Gyps und Kochsalz. Das ursprünglich vorhandene Chlormagnesium ist also nicht allein zerstört, sondern zugleich auch an seiner Stelle eine entsprechende Quantität Chlornatrium erzeugt worden. Die einzige Schwierigkeit hierbei ist der Zusatz der richtigen Menge gelöschten Kalkes.

Die Gewinnung des Kochsalzes aus dem Meerwasser weicht insofern von der obenbeschriebenen ab, als man sich zur vorläufigen Concentration des Meerwassers eines anderen Processes als des bei schwachen Soolen gebräuchlichen Gradirens zu bedienen pflegt, und als man in wärmeren Klimaten den ganzen Verdunstungsprocess gewöhnlich ohne Anwendung von Brennmaterial vornimmt. Das Meerwasser ist als eine schwache und unreine Soole zu betrachten, in welcher namentlich Salze der Bittererde in bedeutender Menge vorkommen. Das Wasser verschiedener Meere ist oft nicht unerheblich verschieden zusammengesetzt; ja selbst in einem und demselben Meere hat das Wasser verschiedener Stellen nicht selten eine abweichende Zusammensetzung. Letzteres wird theils durch die vom nahen Lande her einströmenden süfsen Wässer, theils durch herrschende Winde und wohl noch andere Ursachen bewirkt. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass das Wasser der süd-

lichen Meere salzhaltiger ist als das der nördlichen, was seinen Grund hauptsächlich in der unter südlichen Himmelstrichen stattfindenden stärkeren Verdunstung und geringeren Regenmenge zu haben scheint. Als Beispiele dieser verschiedenen Zusammensetzung mögen folgende Analysen dienen, welche den Salzgehalt in 1000 Theilen angeben:

	I.	II.	III.
Chlornatrium	26,66	24,84	25,00
Chlormagnesium	5,15	2,42	3,50
Chlorkalium	1,23	1,35	—
Schwefelsaurer Kalk	1,50	1,20	0,10
Schwefelsaure Magnesia	—	2,06	5,80
Schwefelsaures Natron	4,66	—	—
Kohlensaure Kalk-Talkerde	—	—	0,20
	39,20	31,87	34,60

I. Ein von Marcet analysirtes Meerwasser; II. Wasser aus der Nordsee, nach Clemm; III. Wasser aus dem atlantischen Ocean. In Wasser aus dem rothen Meere fand Ure den gesammten Salzgehalt in 1000 Theilen = 43,0. Aufser den angegebenen Salzen kommen im Meerwasser noch vor: Kohlensäure (mehrere Volum-Procente), Spuren von kohlensaurem Eisen- und Manganoxydul, phosphorsaurem Kalk, Kieselerde, Brom- und Jodmetallen, organischer Materie und Ammoniak. — In südlichen Gegenden, wo man jedes Jahr auf anhaltende und starke Sonnenwärme, besonders aber auf warme Winde rechnen kann, geschieht die Concentration und vollständige Verdampfung des zur Kochsalz-Gewinnung dienenden Meerwassers in den sogenannten Salzgärten. Hierunter versteht man ein System von flachen, mit Thon ausgestampften Bassins, in welche das Meerwasser durch eine Maschinenvorrichtung gehoben oder zur Fluthzeit eingelassen wird. In dem Maafse, als seine Concentration durch Verdunstung an der Luft zunimmt, wird es aus einer Gruppe dieser Bassins in eine andere gelassen, bis sich endlich in den letzten Bassins Salzkrusten auf seiner Oberfläche ausscheiden, welche man auskrückt und zu Haufen aufwirft. Diese Salzhaufen bleiben längere Zeit an der Luft liegen, um dem beigemengten Chlormagnesium Gelegenheit zum Liquesciren und Abfliefsen zu geben. In Gegenden, deren Klima eine derartige Verdunstung nicht oder doch nur theilweise zulässt, muss man zum Gradiren und darauf folgenden Versieden seine Zuflucht nehmen, wie dies auf mehreren Salzwerken in England, Norwegen, Frankreich u. s. w. geschieht. Einige Beispiele von der Zusammensetzung des aus dem Wasser verschiedener Meere gewonnenen Kochsalzes geben folgende Analysen, von denen die ersten vier von Berthier, die anderen zwei von Henry angestellt wurden.

	Kochsalz.	Bittersalz.	Chlor-magnesium.	Gyps.	Wasser.	Anhängender Thon.
Salz von St. Ubes:						
Erste Sorte	95,19	1,69	—	0,56	2,45	—
Zweite Sorte	89,19	6,20	—	0,81	3,60	0,20
Dritte Sorte	80,09	7,27	—	3,57	8,36	0,20
Salz v. Figueras	91,14	3,54	0,70	0,33	4,20	—
Salz v. Eymington:						
Erste Sorte (cat salt)	98,80	0,50	0,50	0,10	—	0,10
Zweite Sorte	93,70	3,50	1,10	1,50	—	0,20

Man ersieht hieraus, dass einige Sorten Seesalz selbst den besseren und besten Sorten des Salinensalzes kaum nachstehen.

Nicht blofs aus dem Meerwasser, sondern auch aus dem Wasser einiger salzhaltigen Binnenseen wird Kochsalz gewonnen. Solche Salzseen kommen besonders in Afrika und Asien vor. Einige derselben sind mehr oder weniger eingetrocknet und haben das Erdreich auf grofse Strecken mit Salz imprägnirt, dessen ganze Gewinnung sich daher hier auf das Einsammeln der Salzkrusten zu beschränken pflegt, und sich nur selten auf die Reinigung des so gewonnenen Salzes durch Umkrystallisiren ausdehnt. —

Die überaus wichtige und ausgedehnte Anwendung des Kochsalzes ist gröfstentheils eine so bekannte, dass es hier eines näheren Eingehens darauf kaum bedarf. Aufser der Anwendung zur Bereitung von Speisen und Conservirung von Nahrungsmitteln gebraucht man es zur Fabrikation der Salzsäure, des Glaubersalzes, Salmiaks, zur Amalgamation und Extraction silberhaltiger Erze, zur Glasirung irdener Waaren, zur Chlorbereitung, in der Gerberei, Seifensiederei, Landwirthschaft u. s. w.

Th. S.

Kochsalzsäure i. e. **Chlorwasserstoffsäure.**

Kölnisches Wasser, *Eau de Cologne.* Dies bekannte Riechwasser besteht aus einer Auflösung verschiedener ätherischer Oele in reinem starkem Alkohol. Das Haupterforderniss zur Bereitung eines guten Wassers ist ein vollkommen fuselfreier Alkohol, ohne allen fremden Beigeruch.

In Betreff der Menge und Art der zu verwendenden Oele hat man unzählige Vorschriften. Es ist von Wichtigkeit, dass sie von bester Qualität gewählt werden, wie man sie gewöhnlich nur von den südfranzösischen Droguisten erhält, und dass von jeder Sorte nur soviel genommen wird, dass ihr eigenthühmlicher Geruch in dem Gemenge nicht entschieden hervortritt. Am zweckmäfsigsten ist es, die Oele einfach in dem Alkohol zu lösen und das Gemenge einige Wochen (besser Monate) zusammen lagern zu lassen, wodurch sich der Geruch wesentlich verbessert. Durch Destillation desselben wird dies nicht bewirkt, sondern ein frisch destillirtes Gemenge bedarf noch viel mehr des Ablagerns. Von der Destillation ist aber geradezu abzurathen, weil bei der gröfseren Flüchtigkeit des Alkohols die Oele zum Theil in der Destillirblase zurückbleiben und dadurch also nur eine unnütze Verschwendung herbeigeführt wird. Die Destillation wird nur dann einen besseren Geruch bewirken können, wenn man etwa von den weniger flüchtigen Oelen eine zu grofse Menge angewendet hat und dadurch ein besseres Verhältniss erzielen will. Vor allem wende man recht reinen, alten, starken Alkohol an und nicht zu viel und zu stark riechende Oele.

Die verschiedenen Sorten ätherischer Oele, welche aus den Spielarten der Citronen, Orangen und Limonen in dem verschiedenen Zustande der Reife dieser Früchte gewonnen werden, sind die wichtigsten der Masse nach und daher auf ihre Aechtheit und Güte besonders zu prüfen, da die deutschen Droguisten auf die feinen Unterschiede nicht achten und häufig das eine statt des anderen verkaufen.

Nach Förster liefert folgendes in 6 Quart Alkohol von 82 Proc. Tralles zu giefsende Oelgemisch ein vorzügliches kölnisches Wasser: 2 Loth *Essence d'Orange*, ebensoviel *de Bergamotte*, *de Citron*, *de Li-*

mette, *de petits grains*, 1 Loth von jeder der folgenden Essence: *de Cedro*, *de Cedrat*, *de Portugal*, *de Neroli*, $^1/_2$ Loth Rosmarinöl und $^1/_4$ Loth Thymianöl.

Nach Otto bereitete man in Althaldensleben ein gutes *Eau de Cologne*, indem man zu 200 Quart Spiritus von 86 Proc. Tralles 4 Pfd. Citronenöl, 2 Pfd. Bergamottöl, $^5/_8$ Pfd. Neroliöl, $^1/_2$ Pfd. Lavendelöl, $^1/_4$ Pfd. Rosmarinöl und 1 Loth Salmiakspiritus mischte. — Diese Zusammensetzung kann unserer Ansicht nach einen wohlriechenden Spiritus, aber kein feines dem *Eau de Cologne* gleichkommendes Wasser liefern. Hierzu ist unbedingt das Gemisch der vielen feinen, ähnlichen, aber doch deutlich verschiedenen Gerüche der aus den Früchten der Citrusarten gewonnenen Oele erforderlich. Der feine Geruch wird erhöht, jemehr verschiedene Wohlgerüche zusammenkommen, ohne dass ein einzelner erkennbar wird. Melissenöl, Muskatnuss- und -blüthenöl, Jasminöl, Zimmtöl, Rosenöl können zugesetzt werden, aber in ganz außerordentlich kleinen Quantitäten, höchstens tropfenweise, wo man andere Oele lothweise anwendet.

Manche Vorschriften lassen den Spiritus über die frischen Pflanzen abziehen und dann noch Oele zumengen. Man wird dies bei uns nur dann mit Vortheil thun, wenn man außer Stande ist, sich die feinsten Oele zu verschaffen, denn die in südlicheren Gegenden wachsenden Pflanzen sind aromatischer als die nördlichen. Ueberdies muss ein solches Destillat lange lagern, ehe es den Krautgeruch verliert und wohlriechend wird. Nach Ure soll eine von Farina, dem Erfinder des kölnischen Wassers, selbst mitgetheilte Vorschrift folgende sein. 600 Pfd. Spiritus werden auf $1^1/_3$ Loth Salbei, ebensoviel Thymian, 24 Loth Melisse, 24 Loth Krausemünze, 1 Loth Calmus, $^1/_2$ Loth Angelikawurzel, $^1/_4$ Loth Campher, 8 Loth Rosenblätter, ebensoviel Veilchenblätter, 4 Loth Lavendelblumen, 1 Loth Orangeblüthen, 2 Loth Wermuth, 1 Loth Muskatnuss, Gewürznelken, Zimmt, Muskatblüthe, ferner zwei in Stücke zerschnittene reife Orangen und zwei Citronen gegossen, 24 Stunden stehen gelassen, und dann 400 Pfd. im Wasserbade abdestillirt. Dem Destillat werden 3 Loth Citronenöl, Cedraöl, Melissenöl, Lavendelöl, 1 Loth Neroliöl und Rosmarinöl, ferner 1 Loth Jasminblüthenöl und 24 Loth Bergamottöl zugesetzt. *V.*

Königinnenwasser s. Aqua reginae.

Königsblau s. Smalte.

Königsgelb. Die unter diesem Namen vorkommende gelbe Malerfarbe ist wohl meistens Rauschgelb oder Schwefelarsenik. Zuweilen führt jedoch auch das Bleioxyd oder Massicot diesen Namen.

Königswasser, *aqua regia* oder *aqua regis*, Goldscheidewasser, Salpetersalzsäure, *acide nitromuriatique*, *eau régale*, *nitro-muriatic acid*, nennt man eine Mischung von Salzsäure und Salpetersäure. Diese Mischung hat die Eigenschaft, das Gold (von den Alchymisten der König der Metalle genannt, woher der Name Königswasser) aufzulösen und wird zu diesem Zweck und zur Scheidung des Goldes vom Silber in dem Falle, wo ersteres die gröfsere Menge ausmacht, benutzt. Man bedient sich dieser Mischung aber auch häufig zum Auflösen verschiedener anderer Metalle, die von Salpeter-

säure oder Salzsäure allein schwieriger oder gar nicht aufgelöst werden, z. B. des Platins, sowie bei chemischen Analysen zum Auflösen von Schwefelmetallen und anderen nicht oxydirten Stoffen, indem sie als auflösendes Agens die Salpetersäure im Allgemeinen an Energie noch übertrifft. Sie verdankt diese Wirksamkeit der Hauptsache nach dem Umstande, dass durch gegenseitige Zersetzung der Salpeter- und der Salzsäure Chlor frei wird, welches im Momente des Freiwerdens auf den aufzulösenden Stoff einwirkt. Die Metalle verwandeln sich daher beim Auflösen in Königswasser in Chlormetalle, und zwar entsteht dabei immer die höchste Chlorverbindung des betreffenden Metalls, z. B. beim Zinn Zinnchlorid, beim Eisen Eisenchlorid etc. Für diejenigen Stoffe, welche sich als Sauerstoffverbindungen auflösen, z. B. für Schwefel, welcher bei Behandlung mit Königswasser in Schwefelsäure übergeht, wirkt das Königswasser als Oxydationsmittel, indem Wasser zersetzt wird und das Chlor sich den Wasserstoff desselben aneignet, während der Sauerstoff sich mit dem aufzulösenden Stoff verbindet. Je nach der Natur des letzteren wird jedoch gleichzeitig auch der Salpetersäure oder einem anderen Oxyd des Stickstoffs direct Sauerstoff entzogen (s. u.). Man mischt das Königswasser gewöhnlich aus 1 Th. Salpetersäure und 2 bis 3 Th. Salzsäure; zuweilen benutzt man statt dessen eine Mischung von einem salpetersauren Salz mit Salzsäure oder von einem Chlormetall, z. B. Kochsalz oder Salmiak, mit Salpetersäure. Zum Auflösen in Königswasser ist gewöhnlich äufsere Erwärmung nöthig, es ist aber nicht zweckmäfsig, die Mischung zu kochen, weil dann viel Chlor als Gas entweicht und unbenutzt verloren geht.

Hinsichtlich der Zersetzung, welche Salzsäure und Salpetersäure erleiden, wenn man sie zusammenbringt, wurde bis auf die neueste Zeit angenommen, dass ganz einfach 1 Aeq. Salzsäure und 1 Aeq. Salpetersäure sich zu Wasser, Chlor und Untersalpetersäure (NO_4) umsetzen und dass die gelbe Farbe, welche die Mischung annimmt, zugleich von Chlor und von Untersalpetersäure herrühre. In der Kälte gehe diese Zersetzung nur so weit, bis die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt sey, in der Wärme würden dagegen so lange Chlor und Untersalpetersäure ausgetrieben, bis eine der mit einander gemischten Säuren gänzlich zersetzt sey. Nach H. Davy's Angabe, dass eine Mischung von Salzsäure und Untersalpetersäure das Gold nicht auflöse, nahm man an, dass der Wasserstoff der Salzsäure die Salpetersäure nicht weiter als bis zu Untersalpetersäure reduciren könne, und dass das Stickoxydgas, welches sich bei der Auflösung verschiedener Stoffe in Königswasser entwickelt, davon herrühre, dass diese Stoffe selbst die Untersalpetersäure zersetzen. E. Davy fand schon vor langer Zeit, dass beim Erwärmen von Königswasser aufser Chlor ein rothgelbes von Wasser in grofser Menge absorbirbares Gas entweicht. Er suchte dasselbe auf nicht angegebene Art rein zu erhalten und hielt es nach seinen Versuchen für eine Verbindung von gleichen Volumen Chlor- und Stickoxydgas. Baudrimont[1]) leitete später das aus Königswasser entwickelte Gas durch eine stark abgekühlte Röhre und fand, dass dabei ein Theil zu einer dunkelrothen Flüssigkeit condensirt wird, welche bei — 7° kocht. Er glaubte zu finden, dass diese Flüssigkeit eine constante Verbindung sey und aus

[1]) Compt. rend. T. XVII. p. 1171.

NO_3Cl_2 bestehe, wonach er sie Chlorstickstoffsäure, *acide chlorazotique*, nannte. Zuletzt hat Gay-Lussac[1]) über diesen Gegenstand eine Untersuchung angestellt, die jedoch die Angabe Baudrimont's, so weit sie die Zusammensetzung des condensirten Productes betrifft, nicht bestätigt hat. Das Nachfolgende ist eine Zusammenstellung dessen, was Gay-Lussac bei dieser Untersuchung gefunden hat.

Wird eine Mischung von 1 Th. Salpetersäure und 2 Th. Salzsäure oder auch von anderen Gewichtsmengen dieser Säuren auf 90° — 100° erwärmt, so entwickelt sich ein Gas, welches, wenn man es in eine geräumige Flasche leitet, eine dunkelcitronengelbe Farbe zeigt, ganz verschieden von der, welche eine Mischung von Chlor und salpetrigen Dämpfen besitzt. Leitet man dasselbe aber durch einen mittelst Eis und Salz abgekühlten Apparat, so wird ein Theil davon zu einer Flüssigkeit verdichtet, während ein anderer Theil gasförmig bleibt. Der letztere Theil besteht aus Chlor mit einer geringen Beimengung des condensirbaren Gases, welches der Condensation entgangen ist. Das condensirte Liquidum kann man auf die Weise möglichst rein erhalten, dass man das Gas vor dem Einströmen in das Verdichtungsgefäfs zuerst durch eine Vorlage, um Wasser und Salzsäure abzusetzen, und dann durch eine Röhre mit Chlorcalcium leitet. Es besitzt die Farbe und den Siedepunkt, welche Baudrimont angiebt, und muss, um aufbewahrt zu werden, in einer Glasröhre eingeschmolzen werden, die man möglichst kühl erhält und vor Stofs oder Erschütterung in Acht nimmt. Mit Wasser zersetzt es sich augenblicklich in Salzsäure und in Untersalpetersäure, die dann ihrerseits durch das Wasser weiter zerlegt wird; in dem Wasser findet sich nachher kein freies Chlor. Als Dampf mit Quecksilber in Berührung gebracht, zersetzt es sich in Chlor, welches sich mit dem Quecksilber verbindet, und in Stickoxydgas. Mit Benutzung dieser beiden Zersetzungen fand Gay-Lussac, dass es aus NO_2Cl_2, oder, übereinstimmend mit Davy's Angabe, aus gleichen Volumen Chlor- und Stickoxydgas besteht. Er nannte es deshalb Chloruntersalpetersäure, *acide hypochloronitrique*.

Eine zweite constante Verbindung von Chlor- und Stickoxydgas stellte Gay-Lussac dadurch dar, dass er diese Gasarten direct zusammentreten liefs. Dabei zeigt sich augenblicklich eine prächtig orangegelbe Färbung, und in einem mit Kochsalz und Eis umgebenen Gefäfs verdichtet sich, wie auch schon E. Davy fand, die Verbindung zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit, die hinsichtlich ihrer Flüchtigkeit und ihres Verhaltens zu Wasser der vorigen ganz ähnlich ist. Bei ihrer Bildung verdichten sich, wie Gay-Lussac fand, 2 Vol. Stickoxyd- mit 1 Vol. Chlorgas. Sie besteht darnach aus NO_2Cl und erhielt den Namen chlorsalpetrige Säure, *acide chloronitreux*. Beim Sieden scheint sie sich in der Art zu zersetzen, dass zuerst die Verbindung NO_2Cl_2 entweicht, und eine an Stickoxyd relativ reichere Materie zurückbleibt; die letzten Antheile des bei ihrer Verflüchtigung gebildeten Gases enthielten nämlich dem Volum nach 83,7 bis 89,9 Proc. Stickoxyd, während das Gas, wenn es noch die unveränderte Verbindung wäre, doch nur $66^2/_3$ Proc. Stickoxyd enthalten würde.

Als eine Mischung von Kochsalz und Salpetersäure erwärmt und das daraus entwickelte Gas abgekühlt wurde, verdichtete sich daraus

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXIII. p. 203.

eine Flüssigkeit, welche weder Chloruntersalpetersäure noch chloruntersalpetrige Säure war, sondern, wie es scheint, eine Mischung von beiden. Das beim Verdunsten derselben gebildete Gas enthielt nämlich in den ersten Portionen 47,5 — 61,0, in den letzten Portionen dagegen 80,2 — 93,0 Volum-Proc. Stickoxydgas. Auch eine Mischung von Salpetersäure und Salzsäure scheint unter Umständen ein solches Gemisch geben zu können, wenigstens nimmt Gay-Lussac an, dass beim Erwärmen von Königswasser im Allgemeinen Chlorgas und ein Gemenge dieser beiden Verbindungen entwickelt werden. Bei gewöhnlicher Temperatur schreitet diese Zersetzung nur so weit fort, bis die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt ist. Die Salpetersäure wird hiernach durch den Wasserstoff der Salzsäure zu Stickoxyd reducirt, welches dann 1 oder 2 Aeq. Chlor aufnimmt, während das übrige Chlor frei wird. Dies geschieht nach Gay-Lussac auch mit Untersalpetersäure, wonach H. Davy's Angabe falsch seyn würde.

Wird das Königswasser mit einem Körper, welcher das Chlor oder den Sauerstoff aufzunehmen geneigt ist, in Berührung gebracht, so tritt, nach Gay-Lussac, zwischen Salzsäure und Salpetersäure dieselbe Zersetzung ein, aber das freie Chlor tritt dann sogleich mit dem hinzugebrachten Körper oder mit dem Wasserstoff des Wassers, wenn dieser Sauerstoff aufnimmt, in Verbindung, und die Zersetzung erfolgt leichter, weil das Chlor gleich wieder gebunden wird. Die entweichenden Producte sind je nach der Natur des hinzugebrachten Körpers verschieden. Ist dieser Gold, so werden Chloruntersalpetersäure und chlorsalpetrige Säure entwickelt, und das Gold bemächtigt sich nur des freien Chlors. Erwärmt man dagegen mit Königswasser Silber, Quecksilber, Kupfer, arsenige Säure, Phosphor oder Eisenchlorür, so entwickelt sich Stickoxydgas; in diesen Fällen wird also auch den beiden chlorhaltigen Säuren das Chlor entzogen, oder die Bildung derselben kommt gar nicht zu Stande. Das Zinnchlorür entwickelt mit Königswasser Stickoxydulgas, gerade so, wie mit Salpetersäure allein. Wasserzersetzende Metalle, z. B. Zinn, lösen sich, wenn die Salzsäure in hinreichender Menge vorhanden ist, ohne Gasentwickelung auf, indem der Stickstoff in Ammoniak übergeht. *Schn.*

Könlit, Könleinit, s. **Harze, fossile.**

Körnen s. **Granuliren.**

Körnerlack s. **Gummilack.**

Kohks, Coaks, s. **Brennstoff.**

Kohle (*charbon-coal*). Mit der Benennung Kohle, welche sich zunächst auf die gewöhnliche Holzkohle bezieht, umfasst man in der Technik eine Gruppe von Körpern, welche sowohl wegen ihrer Anwendung als Feuerungsmaterial, als auch mehr oder weniger hinsichtlich ihrer Entstehungsweise und chemischen Beschaffenheit der Holzkohle an die Seite zu setzen sind. Aufser letzterer begreift man unter jener Benennung noch: Torfkohle, Anthracit, Steinkohle, Braunkohle und Kohk (Coak). Nach einer anderen, noch mehr erweiterten Auffassung, welche ihren Begriff hauptsächlich nur an chemische Beschaffenheit knüpft, kann man dieser Gruppe auch Kohle aus anderen vegetabilischen Substanzen als Holz (z. B. Zuckerkohle),

ferner Rufs, thierische Kohle, Graphit und selbst Diamant beigesellen. Es erscheint jedoch zweckmäfsiger, unsere Betrachtungen hier auf jene engere Gruppe zu beschränken. Alle zu dieser Gruppe gehörigen Körper sind aus dem Holze, und zwar hauptsächlich aus der Holzfaser (s. Pflanzenfaser) entstanden; die Holzkohle, Torfkohle und zum Theil auch der Kohk durch einen künstlichen, die anderen Kohlenarten durch einen in der Natur vor sich gegangenen Process. Jener künstliche Process beruht auf der Zersetzung organischer Substanzen, in specie der Holzfaser, durch erhöhte Temperatur (s. Destillation, trockene). Von dem Verkohlungs-Processe der Natur besitzen wir blofs eine mangelhafte Kenntniss. Obgleich seine Wirkung eine dem künstlichen Processe analoge genannt werden kann, ist sein Hergang jedenfalls ein anderer. Das Factische hierbei ist, dass gewaltige Anhäufungen von Bäumen, und überhaupt von Gewächsen aller Art, während der Uebergangs-, Flötz- und Tertiär-Periode (s. Gebirgsformation) zwischen geschichteten Gesteinen, namentlich Sandsteinen, lagerförmig eingeschlossen worden sind, und gegenwärtig hier als Anthracit, Steinkohle und Braunkohle angetroffen werden. Um diesen Verkohlungs-Process zu erforschen, ist es nothwendig zu wissen 1) wie sich die chemische Zusammensetzung des Holzes zu der des Anthracites, der Steinkohle und Braunkohle verhält, und 2) welchen nachweisbaren chemischen Einflüssen jene zwischen Gesteinsschichten eingeschlossenen Holzmassen ausgesetzt waren. Ueber den ersten dieser Punkte ertheilt uns die analytische Chemie hinreichende Auskunft. Zahlreiche Analysen, angestellt von Gay-Lussac und Thénard, Petersen und Schödler, Chevandier u. A., haben ergeben, dass die eigentliche Holzmasse, die trockene Holzfaser, bei den verschiedenartigsten Bäumen eine fast völlig gleiche Zusammensetzung besitzt, welche in 100 Gewichtstheilen dem Verhältnisse

Kohlenstoff.		Wasserstoff.		Sauerstoff.
50	:	6	:	44

sehr nahe kommt. Die Zusammensetzung der natürlich vorkommenden Kohlenarten, zufolge der Analysen von Regnault, Jacquelin, Karsten, Richardson, Liebig, Varrentrapp, Kühnert u. A., lässt sich, wenn der sehr veränderliche Aschengehalt dabei in Abrechnung gebracht wird, in 100 Gewichtstheilen durchschnittlich folgendermafsen annehmen:

		Kohlenstoff.		Wasserstoff.		Sauerstoff.
Braunkohle	von	60	:	6	:	34
	bis	70	:	5	:	25
Steinkohle	von	76	:	6	:	18
	bis	90	:	5	:	5
Anthracit	von	94	:	3	:	3
	bis	98	:	1	:	1

Wir ersehen daraus, dass die natürliche Kohle als eine veränderte, an Wasserstoff und Sauerstoff mehr oder weniger arme Holzfaser, nicht aber — nur etwa mit Ausnahme der kohlenstoffreichsten Anthracite — als eine in ihrer Zusammensetzung der künstlichen Holzkohle gleichkommende Substanz zu betrachten ist. Den zweiten Punkt anlan-

gend, kann es als ausgemacht gelten, dass die ehemals zwischen Gebirgsschichten eingeschlossenen Holzmassen während vieler Jahrtausende in dieser Lage verharrt, zugleich aber einen Theil dieser Zeit einem bedeutenden mechanischen Drucke unter Wasser ausgesetzt gewesen sind. Es ist möglich, ja wahrscheinlich, dass sich unter solchen Umständen eine vegetabilische Substanz wie die Holzfaser, auch ohne eine höhere Temperatur als die gewöhnliche, auf eine Art zersetzt, welche das eben angegebene Resultat zur Folge hat. Ob hierbei aufser Wasserstoff und Sauerstoff auch Kohlenstoff — mit jenen verbunden — entführt worden ist, lässt sich nicht beweisen, kann aber mit Grund angenommen werden. Nur wäre ferner noch in Betracht zu ziehen, dass die Holzsubstanz jener urweltlichen Flora nicht nothwendig ganz dieselbe Zusammensetzung wie die der gegenwärtigen gehabt haben muss. Wenn aber hierdurch vielleicht auch einige Modificationen in unserem Erklärungsversuche hervorgebracht werden sollten, so lässt sich doch im Allgemeinen die natürliche Verkohlung als eine theilweise unter Wasser und hohem Drucke äufserst langsam vor sich gegangene Gährung des Holzes betrachten. Wie langsam das Fortschreiten derselben gewesen ist, kann man daraus entnehmen, dass die Braunkohle — die jüngste der natürlichen Kohlen —, welche lange vor menschlicher Zeit als Holzmasse abgelagert wurde, es nicht bis zur Beschaffenheit der Steinkohle gebracht hat, und diese — der Flötzformation angehörig — sich wieder erheblich verschieden von dem noch älteren (in den untersten Schichten der Flötz- und obersten Schichten der Uebergangs-Formation vorkommenden) Anthracite zeigt.

1) Holzkohle.

Man unterscheidet in der Technik zwei Arten der Holzkohle: die gewöhnliche schwarze Holzkohle, Schwarzkohle und die Rothkohle (eigentlich Rohkohle, *charbon roux* der Franzosen). Erstere ist das Product einer vollständigen Verkohlung des Holzes und als ein fast nur durch Asche verunreinigter Kohlenstoff zu betrachten; letztere entsteht bei einer unvollständigen Holzverkohlung, und enthält aufser Kohlenstoff — ihrem Hauptbestandtheil — und Asche, noch eine gröfsere oder geringere Menge Wasserstoff und Sauerstoff. Völlig scharfe Gränzen zwischen beiden Kohlenarten lassen sich nicht ziehen.

Gewinnung der Schwarzkohle. Die chemische Theorie der Holzverkohlung ist eine sehr einfache, wenn es hierbei nur auf die Erklärung der chemischen Bildung oder vielmehr Abscheidung der Kohle aus dem Holze ankommt; eine sehr schwierige aber, wenn es sich darum handelt, alle chemischen Processe zu berücksichtigen, welche dabei eine Rolle spielen. Was in dieser letzten Beziehung erforscht ist, findet man der Hauptsache nach in dem Artikel trockene Destillation angeführt; wogegen sich eine Erklärung in jener beschränkteren Hinsicht folgendermafsen geben lässt. Wie bereits erwähnt, besteht die trockene feste Holzmasse, bei Uebersehung eines geringen Aschengehaltes, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Gleich allen organischen Körpern wird das Holz bei einer bis zu einem gewissen Grade erhöhten Temperatur zersetzt, d. h. die beiden gasförmigen Bestandtheile desselben, Wasserstoff und Sauerstoff, streben, durch die expandirende Wirkung der Wärme dazu genöthigt, in Gasgestalt aus dem Holze zu entweichen. Dies kann, wegen der starken Affinitäten dieser Körper,

nicht anders geschehen, als dass dieselben beim Austreten aus ihren alten Verbindungen sogleich neue Verbindungen eingehen, welche bei der herrschenden Temperatur zu bestehen vermögen. Auf diese Weise bildet sich eine grofse Anzahl von binären und ternären Zersetzungs- oder eigentlich Umsetzungs-Producten, welche, mit Ausnahme des Wassers, alle mehr oder weniger kohlenstoffhaltig sind. Geschah die Erhitzung des Holzes unter hinreichendem Luftzutritt und bis zu einer gewissen Temperatur, so entzünden sich die brennbaren dieser theils schon bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen, theils leicht flüchtigen Verbindungen und bilden das, was wir unrichtiger Weise die Flamme des Holzes nennen, da es eigentlich die Flamme jener Zersetzungsproducte ist. Die Resultate dieser Verbrennung sind, wenn dieselbe vollständig geschieht, nur Kohlensäure und Wasser. — Beide werden so lange erzeugt, als die Flamme durch neue Quantitäten ausgetriebener Gase Nahrung erhält. Nach dem Entweichen alles Wasserstoffs und Sauerstoffs aus dem Holze versiegt diese Quelle; und es bleibt jetzt derjenige Theil des Kohlenstoffs, welcher nicht durch jene Gase entführt wurde, im glühenden Zustande zurück und kann, durch plötzliches Abkühlen oder Luftabschliefsen, als Holzkohle erhalten werden. Wird die Erhitzung des Holzes in einem abgeschlossenen Raume vorgenommen, welcher zwar den flüchtigen Producten das Entweichen, der atmosphärischen Luft aber keinen Zutritt gestattet, mit anderen Worten also, wird das Holz einer trockenen Destillation unterworfen, so ist auch hier das endliche Resultat das Zurückbleiben eines Theiles der im Holze befindlichen Kohle. Die procentische Menge der Holzkohle, welche durch eine dieser beiden Verkohlungsarten, nämlich mit oder ohne Luftzutritt, erhalten wird, unterliegt grofsen Abweichungen. Welcher Art der Verkohlung man sich bedient, ist hierbei von keinem erheblichen Einfluss; denn bei richtiger Leitung des Processes kann durch eine Verkohlung unter Luftzutritt fast eben so viel Kohle gewonnen werden, wie durch die trockene Destillation. Die Hauptursache jener Abweichung liegt, nach Karsten's Versuchen, in der Zeitdauer der Verkohlung. Diese Versuche haben gelehrt, dass man vermittelst einer bei schnell steigender Temperatur, also schnell zu Ende gebrachten Verkohlung nur etwa die Hälfte derjenigen procentischen Kohlenmenge erhält, welche bei langsamer Verkohlung gewonnen werden kann.

Gewöhnliches lufttrockenes Holz enthält ungefähr 20 Proc. hygroskopische Feuchtigkeit, besteht also in 100 Gewichtstheilen annähernd aus:

Feste Holzmasse.			
Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Hygrosk. Wasser.
40 :	$4\frac{1}{2}$:	$35\frac{1}{2}$:	20

welche Zusammensetzung, da Wasserstoff und Sauerstoff fast genau in demselben Verhältnisse, wie im Wasser vorhanden sind, sich (natürlich nur bildlich) ausdrücken lässt durch:

Kohlenstoff.	Chem. gebund. Wasser.	Hygrosk. Wasser.
40 :	40 :	20

Von diesen im lufttrockenen Holze vorhandenen 40 Proc. Kohlenstoff erhielt Karsten[1]) bei 21 verschiedenen lufttrockenen Holzsorten durch langsame Verkohlung 25—28 Proc., durch rasche Verkohlung dagegen nur 12—16 Proc. Kohle. Die Ursache dieser grofsen Verschiedenheit ist nicht schwer zu finden, wenn hierbei eine Erfahrung Rumford's berücksichtigt wird, nach welcher der gröfste Theil der Zersetzungs-Producte bereits bei einer bis zu 150° C. gesteigerten Temperatur aus dem Holze entweicht, während 42—44 Proc. eines kohleähnlichen (von Rumford für wirkliche Kohle angesehenen) Körpers zurückbleiben. Wird dieser der Rothkohle nahestehende Körper, welcher bei einer Temperatur von 150° C. keine Gewichtsveränderung mehr erleidet, allmälig stärker erhitzt, so entwickeln sich neue Quantitäten kohlenstoffhaltiger Zersetzungs-Producte, welche Entwickelung erst in der Rothgluth ihr Ende erreicht. Der gröfste Theil des Holzverkohlungs-Processes kann also schon durch eine allmälig bis zu 150° C. gesteigerte Temperatur ausgeführt, die vollständige Beendigung desselben aber erst bei Rothglühhitze erreicht werden. Ferner ist es eine bekannte Thatsache, dass die chemischen Verwandtschaften der Stoffe in vielen Fällen durch eine erhöhte Temperatur gesteigert werden, und dass sich, in Folge davon, bei höherer Temperatur andere Producte bilden als bei niederer. Bei einer langsamen Verkohlung findet nun der gröfste Theil der Zersetzungs-Producte Gelegenheit, bei der verhältnissmäfsig sehr niedrigen Temperatur von 150° C. zu entweichen, und führt auf diese Weise einen weit kleineren Theil der Kohle im gebundenen Zustande mit sich fort, als bei einer beschleunigten Verkohlung der Fall ist.

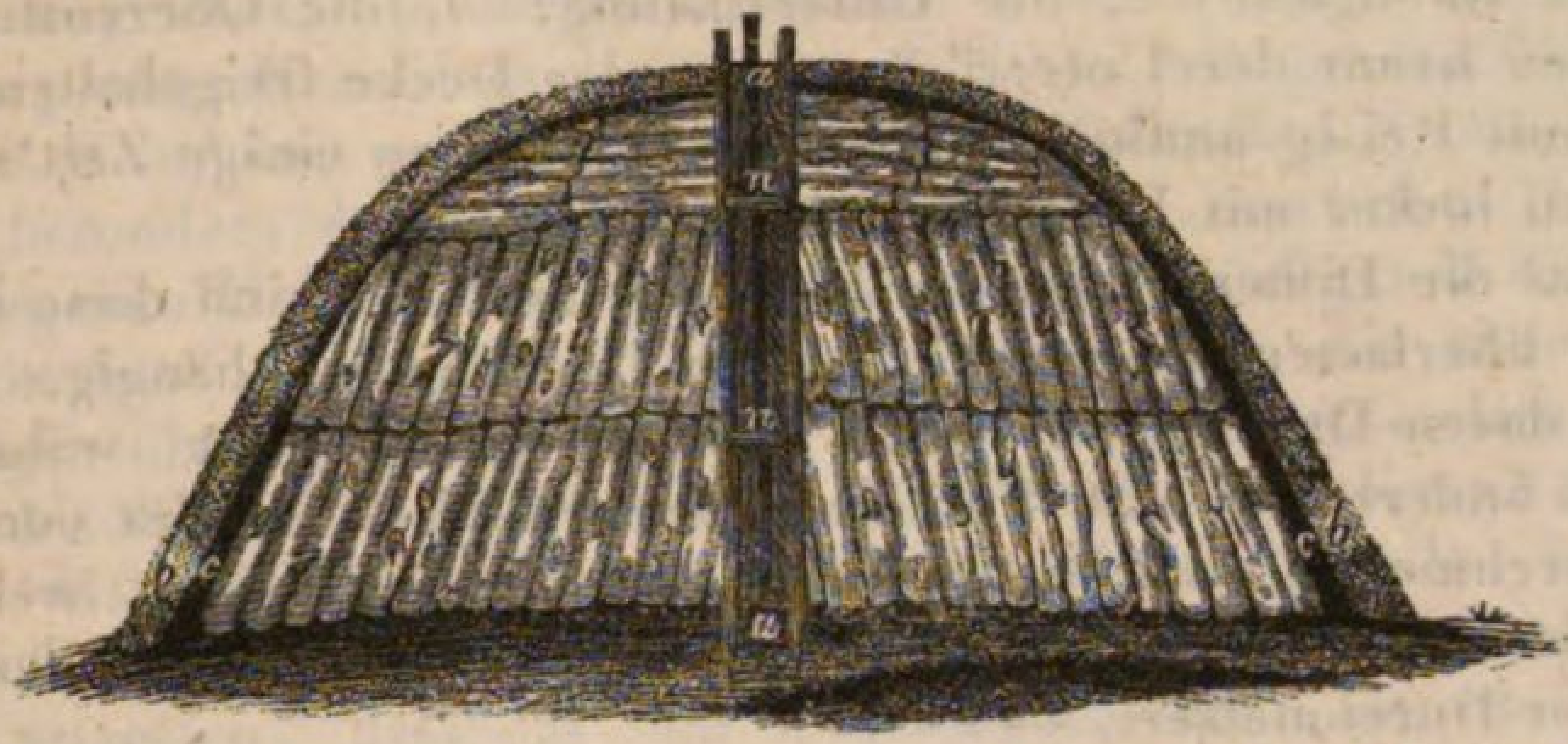
Diese durch Versuche im Kleinen erhaltenen Resultate geben wichtige Fingerzeige in Betreff der zweckgemäfsen Ausführung der Holzverkohlung im Grofsen, bei welcher in den meisten Fällen die Benutzung der flüssigen Destillations-Producte Nebensache, die Gewinnung einer möglichst grofsen Quantität guter Holzkohle aber Hauptsache ist. Die im Grofsen angewendeten Holzverkohlungs-Methoden lassen sich in zwei Abtheilungen bringen. in die mit Zutritt der atmosphärischen Luft und in die ohne Zutritt derselben.

Die Holzverkohlungs-Processe unter Zutritt der atmosphärischen Luft werden entweder in Meilern, Haufen, Meileröfen oder Gruben ausgeführt. — Unter einem Meiler versteht man einen nach gewissen Regeln aufgeschichteten und mit einer Decke von Kohlenlösche (Kohlenstaub, mit mehr oder weniger Erde vermengt) versehenen, zur Verkohlung bestimmten Holzhaufen. Die äufsere Gestalt eines Meilers scheint sich der Halbkugelform zu nähern, oder kann vielmehr als ein in eine halbkugelförmige Wölbung auslaufender Konus betrachtet werden. Diese Gestalt ist zweckmäfsig 1) wegen der allseitigen Unterstützung, welche sie der lockeren Meilerdecke gewährt, 2) wegen der Leichtigkeit, mit welcher die regelmäfsige Aufschichtung eines solchen Haufens bewerkstelligt werden kann, 3) wegen der vollkommenen Symmetrie, welche dieselbe bei der Vertheilung der Holzstücke rings um die senkrechte centrale Axe des Meilers zulässt, wodurch bewirkt wird, dass der am unteren Theile dieser Axe

[1]) Dessen System d. Metallurg. Bd. 3, S. 34.

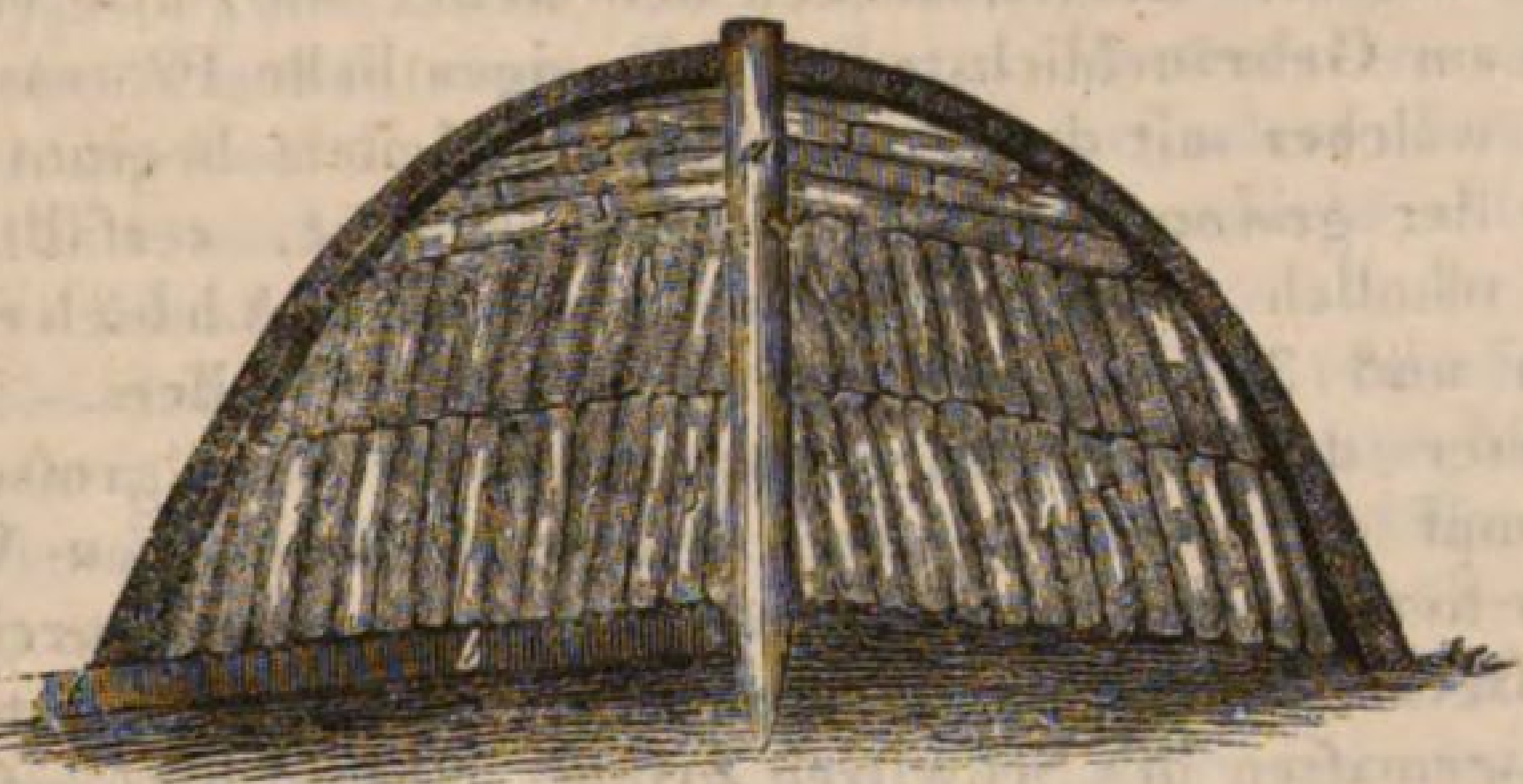
angezündete Meiler von hier aus gleichmäfsig in der Verkohlung fortschreitet, 4) wegen des Umstandes, dass der gröfste Druck der Holzmasse gerade an der Stelle stattfindet, wo die Verkohlung gewöhnlich beginnt (nämlich im Mittelpunkte der Grundfläche), was zur Folge hat, dass die zuerst fertigen Holzkohlen an einander gepresst und dadurch einer schädlichen Luftcirculation mehr entzogen werden. Die im Innern des Meilers stattfindende Anordnung des theils in Form von Scheiten, theils von Kloben angewendeten Holzes wird von ähnlichen Umständen bedingt, wie die äufsere Gestalt. Vor Allem kommt es darauf an, dass durch diese Anordnung dem rings um die centrale Axe gleichmäfsigen Ausbreiten der Verkohlung keine Hindernisse entgegengestellt werden, so wie auch, dass die aufgeschichtete Holzmasse einen hinreichenden, sie vor dem Umsturze bewahrenden Zusammenhalt besitzt. Beides kann man auf zweierlei Art erreichen. Entweder nämlich stellt man die Holzscheite fast senkrecht, um einige Grade gegen die Axe des Meilers geneigt; oder man legt sie horizontal, in radialer Richtung von dieser Axe auslaufend. Meiler der ersten Art heifsen stehende, die der anderen Art liegende Meiler. Jede dieser Arten der Anordnung gewährt bei dem Verkohlungs-Processe gewisse, ihr eigenthümliche Vortheile; im Allgemeinen aber giebt man den stehenden Meilern mit Recht den Vorzug vor den liegenden. Die am häufigsten zur Meilerverkohlung, wie überhaupt zu jeder anderen Verkohlungsart angewendeten Holzsorten sind, von Nadelhölzern: Kiefer, Tanne, Fichte und Lärche; von Laubhölzern: Eiche, Rothbuche, Weifsbuche, Esche, Ulme, Erle und Birke. Das zur Verkohlung bestimmte Holz wird am zweckmäfsigsten von Bäumen mittleren Alters genommen. Sowohl zu junges als zu altes Holz geben weniger gute — dichte und harte — Kohlen. Auch darf weder sehr feuchtes noch sehr trockenes, am wenigsten aber gestocktes oder angefaultes Holz angewandt werden; halb lufttrockenes Holz giebt die besten Kohlen. Die gebräuchlichste Länge der Scheite und Kloben ist 3 — 4 Fufs; nur selten bedient man sich eines 6 — 7 Fufs langen Holzes. Nach der Auswahl und Vorrichtung der Meilerstätte, d. h. des zum Aufbau des Meilers bestimmten Platzes, wird zu diesem Aufbaue selbst, zum Richten des Meilers, geschritten. Dasselbe geschieht stets rings um den, die centrale Axe des Meilers repräsentirenden Quandel, d. h. eine oder mehrere in der Mitte der Meilerstätte senkrecht eingetriebene Stangen, welche nicht allein den symmetrischen Aufbau des Holzes erleichtern, sondern auch später bei der Leitung des Zuges in dem brennenden Meiler von wesentlichem Einfluss sind. Bei stehenden Meilern setzt man 2—3 Etagen von Holzscheiten über einander und rundet die konische Holzmasse durch die sogenannte Haube — gewöhnlich aus horizontal gelegten Scheiten bestehend — ab. Der gerichtete Meiler wird darauf mit einer Decke versehen, und zwar mit einer aus Laub, Reisig, Moos, Schilf oder dergleichen bestehenden grünen oder Unterdecke, welche (3 — 5 Zoll stark) hauptsächlich dazu dienen soll, der oberen (Erd- oder Lösch-) Decke eine gute Unterlage zu gewähren und das Eindringen der Erde oder Kohlenlösche in das Innere des Meilers zu verhindern. Zum Festhalten der ganzen Decke, besonders bei grofsen Meilern, dient die sogenannte Rüstung, eine einfache rings um den Meiler angebrachte Vorrichtung von Stangen, Zweigen, Schwarten oder ähnlichem Material. Die folgende Figur zeigt den vertikalen Durchschnitt eines stehenden Meilers.

Fig. 11.



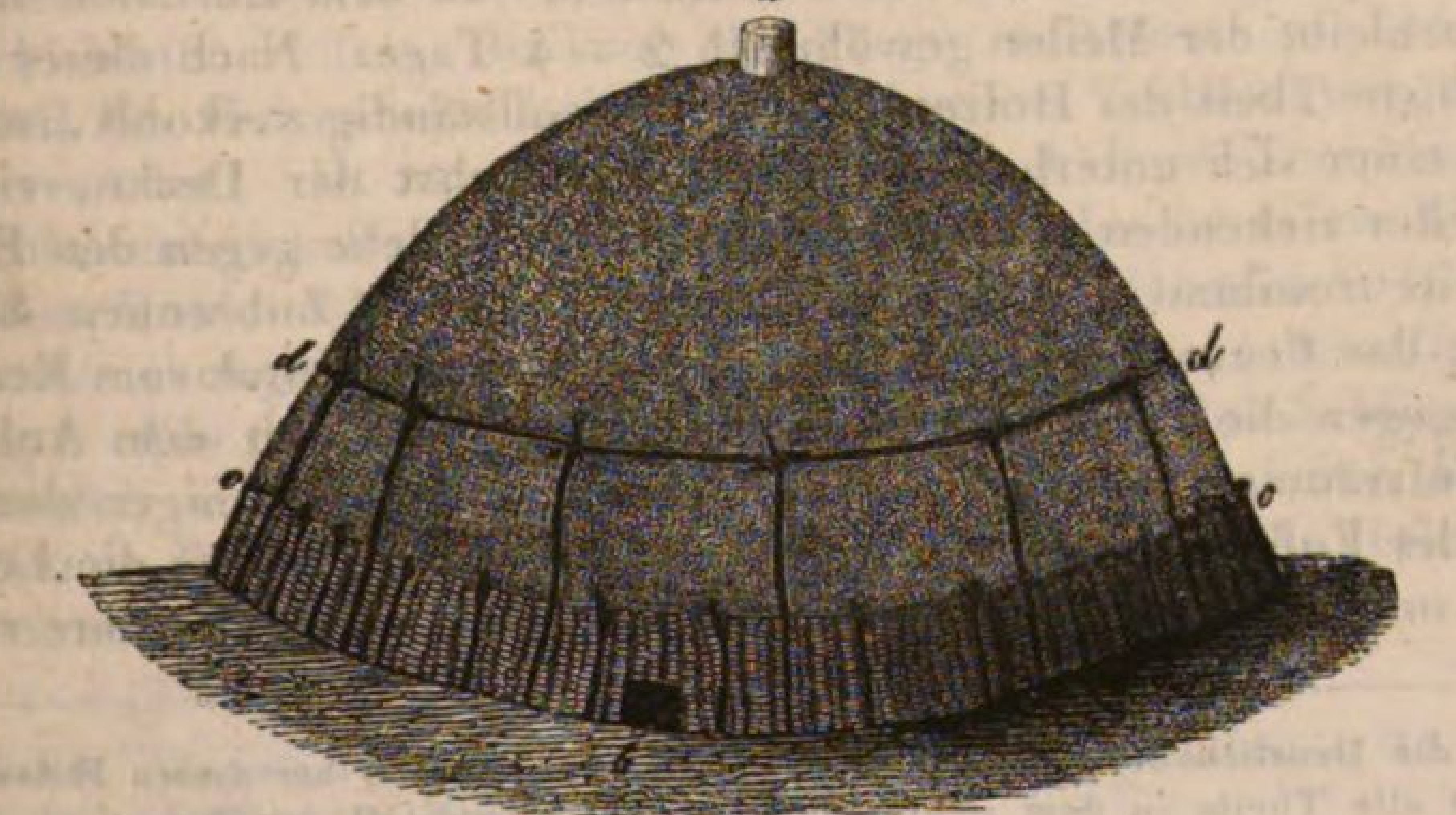
a, *a*, der durch drei Quandelstangen gebildete Quandelschacht. Die Quandelstangen werden durch die Holzspreizen *n n* auseinander gehalten. Der abgebildete Meiler ist ein zweischichtiger, ein Meiler von zwei Etagen, d. h. er besteht aus zwei Schichten stehender Holzscheite und der Haube. *c*, die Unterdecke, *b*, die Oberdecke. Einen stehenden Meiler von anderer Construction erblickt man in der folgenden Figur.

Fig. 12.



a, die Quandelstange; *b*, die Zündgasse. Wozu letztere dient, findet man weiter unten angegeben. Einen Meiler mit Quandelschacht ohne Zündgasse pflegt man einen wälschen, einen Meiler mit Quandelstange und Zündgasse einen slavischen zu nennen. Von dem Aeufsern eines gerichteten, gedeckten und mit Rüstung versehenen (slavischen) Meilers giebt folgende Skizze einen Begriff.

Fig. 13.



a, der über dem Meiler hervorragende Theil des Quandels; *b*, die Mündung der Zündgasse; *c*, die Unterrüstung; *d*, die Oberrüstung. Der durch den Kranz der Unterrüstung von der Decke freigehaltene Meilerfufs ist mit Reisig umflochten, welche Einfassung einige Zeit nach dem Anzünden locker mit Erde beworfen wird [1]). —

Was die Dimensionen der Meiler betrifft, so sind diese theils der Willkür überlassen, theils von lokalen Umständen abhängig. Es giebt Meiler, deren Durchmesser noch nicht 10 Fufs beträgt, während derselbe bei anderen 48—50 Fufs und darüber misst. Meiler von 20—30 Fufs Durchmesser sind die gewöhnlichsten. Die Höhe, welche man den Meilern zu geben pflegt, liegt zwischen der Hälfte und dem Drittel des Meiler-Durchmessers. —

Nach der vollständigen Herstellung eines Meilers schreitet man zum Anzünden oder Anstecken desselben. Das Einbringen des Zündfeuers geschieht bei einem wälschen Meiler von oben durch den Quandelschacht, bei einem slavischen von unten durch die Zündgasse. In beiden Fällen geräth der Meiler zuerst an seinem innersten Theile in Brand. Doch giebt es auch Meiler, welche an der Haube angezündet werden. Bei diesen geht der Quandelschacht nur etwa bis zum unteren Theile der Haube nieder. Das Anstecken der Meiler am Fufse (in ihrem Centrum) ist am Gebräuchlichsten. Der eigentliche Process des Kohlenbrennens, welcher mit dem Anstecken des Meilers beginnt und mit dem Abkühlen der gewonnenen Holzkohlen schliefst, zerfällt in drei Abschnitte, nämlich 1) in das Schwitzen oder Abbähen, 2) in das Treiben und 3) in das Zubrennen des Meilers. Während der ersten dieser drei Perioden entwickelt sich eine grofse Menge von Wasserdampf (grofsentheils von dem hygroskopischen Wassergehalte des Holzes herrührend), welcher von der noch nicht hinreichend durchwärmten Decke condensirt wird und dieselbe durchnässt, den Meiler also gewissermafsen in's Schwitzen bringt. Sobald dies aufhört, beginnt das Treiben. Der bis dahin stattgehabte stärkere Luftzutritt ist nun nicht mehr nothwendig, ja er würde jetzt sogar schädlich wirken. Der nur mit einer leichten Unterdecke versehene Fufs des Meilers wird nun vollständig gedeckt und die übrige Decke zugleich fester angeschlagen, von Rissen befreit und nach Befinden verstärkt. Dies vollständige Herstellen der Decke nennt man das Umfassen oder Umfangen des Meilers. Das Fortschreiten der Verkohlung im treibenden Meiler wird weniger durch ein theilweises Verbrennen der Holzmasse, als vielmehr durch die hohe Temperatur des Kernes unterhalten. In dem Zustande des Treibens verbleibt der Meiler gewöhnlich 2—4 Tage. Nach dieser Zeit ist der gröfste Theil des Holzes fast schon vollständig verkohlt, mit Ausnahme einer sich unterhalb der Haube, zunächst der Decke, rings um den Meiler ziehenden mantelförmigen Zone, welche gegen den Fufs hin an Breite zunimmt. Das dem Treiben folgende Zubrennen hat zum Zweck, das Feuer von der Haube aus niederwärts, und vom Kerne aus weiter gegen die Peripherie zu leiten. Es beginnt mit dem Anbringen der »Fufsräume« oder »Fufsraumlöcher«, nämlich einiger durch die Decke des Fufses gestofsenen Zugöffnungen, durch welche die Luft einströmt und dadurch das Feuer nach denselben hinzieht. Ihre richtige

[1]) Um die Deutlichkeit nicht zu beeinträchtigen, konnten bei diesen Holzschnitten nicht alle Theile in dem richtigen Maafsstabe dargestellt werden.

Anzahl, Gröfse und Vertheilung sind dem praktischen Blicke des Köhlers anheimgestellt. In diesem Zustande lässt man den Meiler, unter steter sorgsamer Beaufsichtigung, 4—8 Tage, sehr grofse Meiler noch längere Zeit stehen, und sucht endlich die vollständige Verkohlung desselben (besonders des zunächst unter der Decke, zwischen Haube und Fufs gelegenen Holzes) durch Anbringung höher gelegener Zugöffnungen (Mittelräume) herbeizuführen, während man die älteren dieser Oeffnungen überall da sogleich verschliefst, wo das Hervordringen eines dünnen bläulichen Rauches die an dieser Stelle beendigte Verkohlung anzeigt. Hat sich auf diese Weise die Verkohlung an allen Stellen des Meilers als beendet zu erkennen gegeben, so werden geeignete Vorkehrungen getroffen, dass das nun folgende Abkühlen des Meilers unter möglichst vollkommenem Luftabschluss vor sich gehen kann. — Die Zeit, welche vom Anstecken eines Meilers bis zum Abkühlen desselben verfliefst, ist nicht allein von seiner Gröfse abhängig, sondern auch von der Beschaffenheit des Holzes, von der Witterung und Leitung der Verkohlung. Sie variirt von 2—3 Wochen (Meiler von 25—30 F. Durchmesser) bis zu 4—5 Wochen (Meiler von 45—50 F. Durchmesser). Durch sehr nasses oder grünes Holz kann das Ende der Verkohlung um $\frac{1}{2}$—1 Woche, zuweilen noch länger verzögert werden. — Das numerische Resultat eines Verkohlungs-Processes — die Kohlenausbeute oder das Kohlenausbringen — wird theils dem Maafse, theils dem Gewichte nach angegeben. Letzteres geschieht seltener, weil eine genaue Gewichtsbestimmung sowohl des Holzes als der daraus erzeugten Kohlen mit noch gröfseren Schwierigkeiten verknüpft ist, als das Messen derselben. Dennoch geben die Gewichtsverhältnisse das einzige sichere Anhalten bei der Beurtheilung des Ausfalls einer Verkohlung. Es wurde bereits oben erwähnt, dass 100 Gewichtstheile lufttrockenes Holz annähernd 40 Procent Kohlenstoff enthalten. Nach den angeführten Versuchen von Karsten lassen sich bei langsamer Verkohlung in verschlossenen Gefäfsen von diesen 40 Procent etwa 25—28 Proc. (aus 100 Gewichtstheilen lufttrockenem Holz) gewinnen, während 12—15 Proc. Kohle in den flüchtigen Zersetzungs-Producten fortgeführt werden. Dass bei einer Meilerverkohlung kein höheres Ausbringen bewirkt werden kann, lässt sich wohl kaum in Zweifel ziehen. Nach den zu Gebote stehenden Erfahrungen kann dasselbe aber in den günstigsten Fällen annähernd erreicht werden. — Da der Holzverkohlungs-Process in Meilern als eine trockene Destillation zu betrachten ist, bewirkt durch die theilweise Verbrennung des im Meiler aufgeschichteten Holzes, so kann die Frage entstehen: welcher Bestandtheil des Holzes wird bei dieser theilweisen Verbrennung vorzugsweise verzehrt? Ist es ein Theil der durch höhere Temperatur aus dem Holze entwickelten Zersetzungs-Producte, oder ist es ein Theil der gebildeten Kohle, oder sind es beide zusammen? Ebelmen[1]) hat sich mit Untersuchungen, die Lösung dieser wichtigen Frage betreffend, beschäftigt. Aus den Resultaten derselben glaubt er den Schluss ziehen zu können, dass bei der Meilerverkohlung durchaus keine flüchtigen Zersetzungs-Producte verbrennen, dass also der ganze Verkohlungs-Process ausschliefslich auf Kosten der gebildeten Holzkohle bewirkt

[1]) Annal. des mines, 4. sér., T. 3, p. 256; auch Bergwerksfreund Bd. 7, S. 209, Berg- und Hüttenm. Ztg. Bd. 3, S. 505.

wird. In diesem Satze würde, wenn sich die Wahrheit desselben bestätigte, ein bedeutender Vorzug der Verkohlung ohne Luftzutritt vor der mit Luftzutritt liegen. Inzwischen ist es mehr als wahrscheinlich, ja beweislich, dass die Aufstellung jenes Satzes auf Täuschungen beruht; und es dürfte als ausgemacht gelten können, dass die Verkohlung in Meilern keineswegs blofs auf Kosten der bereits gebildeten Kohle geschieht, sondern dass dabei die Verbrennung einer bedeutenden Quantität flüchtiger Zersetzungs-Producte mitwirkend ist. Ein Näheres hierüber, wie über die Meilerverkohlung überhaupt, findet man in Scheerer's Lehrbuch der Metallurgie Bd. I. S. 211 — 262.

Die Verkohlung in Haufen ist hauptsächlich nur durch die Gestalt der zur Verkohlung aufgeschichteten Holzmasse von der Meilerverkohlung verschieden. Ein solcher Haufen hat gewöhnlich eine länglich parallelepipedische Gestalt; doch macht man ihn an dem einen Ende (dem vorderen Ende oder Fufse) niedriger als an dem entgegengesetzten (dem hinteren oder Kopfende, auch »Segel« genannt), damit die am Fufse eingeleitete und nach dem Kopfe hinschreitende Verkohlung, in dem Maafse als die Temperatur im Innern des Haufens steigt, sich allmälig über gröfsere Holzmassen ausbreite. Man versieht ihn mit einer ähnlichen Decke wie einen Meiler, deren Festhalten an den lothrechten Seitenwänden durch besondere Vorrichtungen bewerkstelligt wird. In der Regel bedient man sich des Rundholzes (der Kloben), nur in seltenen Fällen des Scheitholzes zur Haufenverkohlung. Man wendet entrindete Stammstücke von 6 — 8 F., zuweilen auch von 10 — 12 F. Länge an, deren Dicke bis gegen 1 F. und darüber zu betragen pflegt. Das Holz wird entweder parallel der Längenausdehnung des Haufens oder — was das Gewöhnlichere ist — senkrecht darauf gelegt, so dass in diesem letzteren Falle die Breite des Haufens durch die Länge der Kloben bestimmt wird. Die Gröfse der Haufen ist ziemlich willkürlich. Man pflegt ihnen eine Breite von 6—12 F. und eine Länge von 20—80 F. zu geben, bei einer Höhe am Kopfende von 6—15 F. Die Verkohlung selbst geschieht nach ganz analogen Principien wie die Meilerverkohlung; die stattfindenden Abweichungen werden hauptsächlich nur dadurch bedingt, dass sich bei einem Haufen die Verkohlung nach einer Richtung — vom Fufsende zum Kopfende — fortpflanzt, während sie sich in einem Meiler vom Centrum seines Fufses allseitig verbreitet. Ueber die Kohlenausbeute bei der Haufenverkohlung giebt es sehr verschiedene Meinungen, aber nur wenige zuverlässige Angaben. Inzwischen scheint sich herauszustellen, dass dieselbe gegen die der Meilerverkohlung etwas zurückbleibt.

Die Verkohlung in Meileröfen ist eine seltener vorkommende. Die derselben zu Grunde liegende Idee ist die Ersetzung der porösen und beweglichen Meilerdecke durch ein festes Gemäuer. Der Vortheil, welchen man dadurch erreicht, liegt besonders in der Aufsammlung einer gröfseren Quantität der flüssigen Verkohlungs-Producte, keineswegs aber in der Qualität oder Quantität der gewonnen Kohlen. Es giebt mehrere Arten von Meileröfen, deren Verschiedenheit aber meist nur in der äufseren Form liegt nnd keine wesentlichen Modificationen des ganz ähnlich wie in einem Meiler geleiteten Processes bedingt. Eine Art derselben hat fast ganz die Gestalt eines Meilers, während eine andere in dieser Hinsicht einem Haufen entspricht. Die Verkohlung in Meileröfen ist hauptsächlich mit folgenden Uebelständen

behaftet: 1) der Verkohlungs-Process kann weniger gut beaufsichtigt und geführt werden, als in einem Meiler. Alle Vortheile und Erleichterungen, welche die Beweglichkeit der Meilerdecke gewährt, gehen bei festen Ofenwänden verloren. 2) Das Einbringen und Aufschichten des Holzes, namentlich aber das Herausschaffen der — lange Zeit zu ihrer Abkühlung erfordernden — Kohlen aus dem Ofen veranlasst Zeitaufwand und Schwierigkeiten anderer Art, welche bei Meilern nicht vorkommen. 3) Die durch Anlage und häufig vorkommende Reparaturen eines Meilerofens, wie überhaupt durch die beschwerlicheren Arbeiten veranlassten Kosten sind gröfser, als die entsprechenden bei der Meilerverkohlung. Die Vortheile, welche die Meileröfen zur Aufwiegung dieser Nachtheile zu bieten haben, bestehen vorzugsweise nur in der Gewinnung einer beträchtlicheren Menge der flüssigen Verkohlungs-Producte, so wie darin, dass der Betrieb solcher Oefen weniger von der Witterung abhängig ist, als der der Meiler.

Die Verkohlung in Gruben wird, wie ihr Name anzeigt, innerhalb eines unmittelbar unter der Erdoberfläche befindlichen Raumes ausgeführt. Sie ist besonders auf Theergewinnung berechnet, liefert aber dabei wenige und schlechte Kohlen. Durch de la Chabaussière ist diese Verkohlungs-Methode insoweit verbessert worden, als derselbe die Gruben ausmauerte und diese Mauern mit Zugkanälen, so wie mit einem eisernen Hute versah.

Die Holzverkohlungs-Processe ohne Zutritt der atmosphärischen Luft, welche sich natürlich nur unter festen Decken — also in Oefen oder derartigen Vorrichtungen — ausführen lassen, haben in der Regel die Gewinnung der flüssigen Verkohlungs-Producte zu ihrem Hauptzweck, weswegen sie in Betreff der Holzkohlen-Erzeugung von untergeordneter Wichtigkeit sind. Dieselben werden hauptsächlich in dreierlei Vorrichtungen ausgeführt, nämlich in Retorten-, Röhren- oder Schwarz'schen Oefen. — Retorten-Oefen verschiedener Construction sind von Buquoy, Salm, Löbel, Funk u. A. angegeben und hergestellt worden. Von den Röhren-Oefen sind besonders die von Reichenbach zu Blansko in Mähren erbauten, als dem gedachten Zwecke entsprechend, zu erwähnen. Die Erhitzung des Verkohlungsraumes bei denselben geschieht vermittelst stark geheizter eiserner Röhren. Der Schwarz'sche Ofen endlich unterscheidet sich dadurch wesentlich von allen übrigen, dass das zur Verkohlung bestimmte Holz unmittelbar durch einen heifsen, keinen freien Sauerstoff enthaltenden Gasstrom erhitzt wird. Man bewerkstelligt dies dadurch, dass man die von zwei oder mehreren Feuerungsstätten kommenden Ströme verbrannter Luft in den mit Holz angefüllten Ofen eintreten lässt. Das gute Gelingen dieser Verkohlungsart ist darauf berechnet, dass dieser Luftstrom 1) keinen freien Sauerstoff enthält, und 2) auch nicht anderweitig auf die bereits gebildeten Kohlen verzehrend einwirkt. Dass jedoch beide Anforderungen nur theilweise erreicht werden können, ist leicht einzusehen; denn nicht allein ist es schwierig zu verhindern — wenigstens bei solchen Feuerstätten, wie sie beim Schwarz'schen Ofen angebracht zu seyn pflegen —, dass keine unverbrannte Luft in den Ofen gelangt, sondern noch schwieriger, dass bei der Verbrennung des Feuermaterials jede Bildung von Kohlensäure vermieden und nur Kohlenoxyd erzeugt wird, ganz unmöglich aber, dass keine Wasserdämpfe hierbei entstehen. Da nun sowohl

Kohlensäure (durch Bildung von Kohlenoxyd) als auch Wasserdämpfe (durch Zersetzung und Bildung von Kohlensäure) verzehrend auf glühende Holzkohlen einwirken, so ist die Kohlenausbeute im Schwarz'schen Ofen in der That nicht gröfser, ja zuweilen kleiner, als sie durch eine gut geführte Meilerverkohlung erreicht werden kann, wobei das verbrauchte Feuerungs-Material nicht einmal hoch in Anschlag gebracht werden darf. Besteht dies nicht in fast werthlosen Holzabfällen, und kann man die flüssigen Verkohlungs-Producte nicht vortheilhaft verwerthen, so wird die Verkohlung in einem Schwarz'schen Ofen eine nicht unbeträchtlich kostbarere als in einem Meiler.

Eigenschaften der Schwarzkohle. Eine frisch bereitete, fehlerfreie Holzkohle zeigt sich auf dem Bruche vollkommen schwarz (kohlenschwarz) und ziemlich glänzend. Obgleich sie die Holzstructur noch deutlich erkennen lässt, verräth sie keine Neigung in Splittern zu brechen, sondern besitzt oftmals einen flachmuschligen Bruch. Lässt man ein nicht zu kleines, am besten längliches Stück derselben auf einen harten Gegenstand fallen, so giebt es einen hellen Klang. Sie widersteht einem ziemlich starken, allmälig wirkenden Drucke, zerspringt dagegen leicht bei einem plötzlichen Schlage. Mit dem Finger an einer frischen Bruchfläche gerieben, zeigt sie sich nicht abfärbend, oder das Abgeriebene lässt sich wenigstens leicht wieder entfernen. Auf Wasser geworfen, schwimmt sie, in Folge ihrer mit Luft ausgefüllten Zwischenräume. Bei der Verbrennung eines einzelnen Stückes vor einem Gebläse giebt sie weder Flamme noch Rauch. Kohlen, welche aus sehr nassem und faulem Holze gewonnen wurden, sind leicht zerreiblich, stark abfärbend und klanglos. Ueberbrannte (bei zu vielem Luftzutritt erzeugte) Kohlen besitzen ähnliche Eigenschaften. Unvollständig verkohlte geben sich — wie wohl nicht immer — durch ihre Farbe, ihren mehr oder weniger schwachen Klang, am besten aber dadurch zu erkennen, dass sie Rauch und Flamme bei der Verbrennung entwickeln. — Jede vollkommen trockene Holzkohle enthält, aufser Kohlenstoff, eine kleine Quantität (etwa 1 Proc. und darüber) Wasserstoff, so wie eine gröfsere und geringere Aschenmenge. Znfolge Davy's Erfahrungen, welche in neuerer Zeit mehrfach bestätigt worden sind, lässt sich dieser Wasserstoffgehalt kaum durch die stärkste Glühhitze gänzlich entfernen. Die Aschenmenge richtet sich natürlich nach dem Aschengehalte des Holzes, aus welchem die Kohle gewonnen wurde; er beträgt — da 100 Gewichtstheile lufttrockenen Holzes durchschnittlich 25 Gewichtstheile Holzkohle liefern — ungefähr das Vierfache von dem des ersteren. Bei gewöhnlichen Holzkohlen pflegt der Aschengehalt zwischen 1 und 4 Proc. zu variiren.

Das specif. Gewicht verschiedener Holzkohlenarten (in ihrem porösen, mit Luft erfüllten Zustande) ist von Scopoli, Hjelm, Kirwan und Hassenfratz bestimmt worden, aber mit sehr wenig übereinstimmenden Resultaten, was vielleicht zum Theil von dem nicht gehörig berücksichtigten Feuchtigkeitsgehalte derselben herrühren mag. Die Versuche von Hassenfratz, welche am meisten Vertrauen zu verdienen scheinen, haben Folgendes ergeben:

	Specif. Gewicht.
Birkenkohle . . .	0,203
Eschenkohle . . .	0,200
Elsbeerkohle . . .	0,196

	Specif. Gewicht.
Rothbuchenkohle . .	0,187
Weifsbuchenkohle .	0,183
Ulmenkohle . . .	0,180
Rothtannenkohle . .	0,176
Ahornkohle . . .	0,164
Eichenkohle . . .	0,155
Birnbaumkohle . .	0,152
Erlenkohle	0,135
Lindenkohle . . .	0,106

Die Behauptung Rumford's, dass sich das specif. Gewicht der Kohlen ganz nach dem des Holzes richte, lässt sich mit diesen Werthen nicht in Uebereinstimmung bringen. Nach einer grofsen Anzahl genauer Gewichtsbestimmungen auf Preufsischen Eisenhütten, wiegt 1 Preufs. Tonne Kohlen aus Kiefernholz zwischen 78,2 und 82,4 Preufs. Pfund, also 1 Cubikfufs Preufs. 11 — 11,6 Pfund; und 1 Preufs. Tonne Kohlen aus Eichen- und Buchenholz zwischen 99 und 106,6 Pfund, also 1 Cubikfufs 14 — 15 Pfund. Untersuchungen über das specif. Gewicht der Holzkohle ohne ihre lufterfüllten Poren, also der eigentlichen festen Kohlensubstanz, dürften bisher kaum angestellt oder doch nicht veröffentlicht worden seyn. Nach Marchand [1]) ist das specif. Gewicht der sich in den Retorten zur Leuchtgas-Bereitung aus Steinkohlen absetzenden Kohle, welche $\frac{1}{2}$ Proc. Wasserstoff und 2 Proc. Asche enthält = 1,723. Wahrscheinlich ist das der gewöhnlichen Holzkohle etwas geringer. — Die Holzkohle ist ein Leiter der Elektricität, aber ein schlechter Leiter der Wärme. In beiden Eigenschaften steht sie dem Graphit und noch mehr dem Diamant nach. — Die Holzkohle ist einer der porösesten Körper. Ihre Porosität ist theils eine Folge der eigenthümlichen (Zellen) Structur des Holzes, theils der Unschmelzbarkeit und Nichtflüchtigkeit des Kohlenstoffs. Durch letztere Eigenschaften wird bewirkt, dass die Kohle gewissermafsen als ein Skelett des Holzes zurückbleibt, aus dessen Zwischenräumen die ehemals gleichmäfsig darin vertheilten Atome des Wasserstoffs und Sauerstoffs entwichen sind. Entführten diese Gase bei ihrem Entweichen nicht zugleich einen Theil des Kohlenstoffs, so würde die Holzkohle eine noch feinere Porosität, wie sie z. B. dem Platinschwamme zukommt, besitzen. Mehrere interessante Eigenschaften der Holzkohle sind eine Folge ihrer Porosität. Hierher gehören namentlich ihre Fähigkeit, Gase und Dämpfe in sich zu condensiren, so wie gewisse Körper aus ihren Auflösungen in sich aufzunehmen, und ihre Selbstentzündlichkeit.

Die Condensations-Fähigkeit der verschiedenen Holzkohlen richtet sich nach dem Grade ihrer Porosität und ihrer Trockenheit. Frisch bereitete oder ausgeglühte Holzkohlen condensiren am besten. Nach Saussure's Versuchen [2]) verschluckt 1 Volum frisch ausgeglühter Buchsbaumkohle, bei 11^{0} — 13^{0} C. und 0,724 M. Barometerhöhe, binnen 24 — 36 Stunden:

[1]) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 26, S. 482.

[2]) Gilb. Annal. Bd. 47, p. 113.

	Volum.
Ammoniakgas . . .	90
Salzsaures Gas . . .	85
Schwefligsaures Gas .	65
Schwefelwasserstoffgas	55
Stickstoffoxydulgas ..	40
Kohlensaures Gas . .	35
Oelbildendes Gas . .	35
Kohlenoxydgas . . .	9,42
Sauerstoffgas . . .	9,25
Stickstoffgas	7,5
Wasserstoffgas . . .	1,75

Saussure fand ferner, dass die Kohle durch Pulvern an diesem Absorbtions-Vermögen verliert. Eine Buchsbaumkohle, 2,94 Grm. schwer, 4,92 Cubik-Centimeter grofs, durch die Luftpumpe leer gemacht, verschluckte 35,5 Cubik-Centimet. oder ihr 7,25faches Volum atmosphärische Luft; nach ihrem Zerreiben zu einem sehr feinen Pulver dagegen nur 20,8 Cubik-Centimet., also das 4,25fache ihres Volumens. Da sie aber nach dem Pulvern einen 1,48mal gröfseren Raum als zuvor einnahm, nämlich 7,3 Cubik-Centimet., so hatte sie eigentlich das Dreifache ihres Volumens verschluckt. Dieses Resultat wird durch einen anderen Versuch Saussure's bestätigt, nach welchem die absorbirende Kraft mit dem specif. Gewichte der Kohlen, also mit der Feinheit ihrer Zellen, zunimmt. So z. B. absorbirte Korkkohle von einem specif. Gewicht = 0,1 fast keine atmosphärische Luft, während Steinkohle das 10,5fache ihres Volums davon aufnahm. Dass die Holzkohle um so mehr Gase verschluckt, je niedriger die Temperatur, ist nicht allein durch Versuche erwiesen, sondern geht auch schon daraus hervor, dass die von ihr verschluckten Gase durch Erhitzen wieder ausgetrieben werden können. In der Regel übt die Kohle auf die in ihren Zellen condensirten Gase keine chemische Einwirkung aus. Eine Ausnahme hiervon macht das Sauerstoffgas, welches, nach Saussure, die Bildung von Kohlensäure veranlasst. Diese Kohlensäure bleibt bei gewöhnlicher Temperatur in der Kohle, kann aber durch Erwärmen oder Befeuchten ausgetrieben werden. Die Aufnahme des Sauerstoffgases dauert so lange, bis sich das Maximum der von der Holzkohle verschluckbaren Kohlensäure (35 Volum) gebildet haben, wozu aber ein sehr langer Zeitraum erforderlich ist. Aus diesem Verhalten der Holzkohle zum Sauerstoff erklärt sich der durch übereinstimmende Versuche von Tarrot, Grindel, Vogel und Saussure nachgewiesene Umstand, dass eine der atmosphärischen Luft ausgesetzte Kohle mehr Sauerstoff als Stickstoff absorbirt, so dass bei einem gewissen Verhältniss der Luft zur Kohle nur Stickstoff übrig bleibt. Lässt man ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Luft durch Kohle absorbiren, so wird ersteres unter Erzeugung von Wasser und Abscheidung von Schwefel zersetzt. Bei jeder Absorbtion von Gasen durch Kohle findet eine merkliche Wärmeentwickelung statt, so z. B. bei der der Kohlensäure durch Buchenkohle eine Temperatur-Erhöhung um 14° C.; bei der des Ammoniakgases die gröfste. — Ein gleiches Verhalten wie gegen Gase, zeigt die Holzkohle gegen Dämpfe. Die bedeutende hygroskopische Kraft derselben ist allgemein bekannt; es beruht darauf

die beträchtliche Gewichtszunahme, welche frisch bereitete Holzkohlen bereits nach kurzer Zeit wahrnehmen lassen. Nach Allen und Pepys[1]) erfolgt sie zum gröfsten Theil schon innerhalb der ersten 2 Stunden und erreicht ihr Maximum in weniger als 24 Stunden. Die genannten Forscher fanden, dass Kohle von Guajakholz 9,6 Proc., Tannenkohle 13 Proc., Buchsbaumkohle 14 Proc., Buchenkohle 16,3 Proc, Eichenkohle 16,5 Proc. und Mahagonykohle 18 Proc. Wasser aus der gewöhnlichen atmosphärischen Luft absorbirt. Nicht gut übereinstimmend hiermit sind die Angaben von Nau, nach welchen die Schwarzkohlen folgender Hölzer während der ersten 24 Stunden nach ihrer Darstellung an Wasser aufnehmen:

	Procent.
Weifsbuchenkohle	0,80
Eschenkohle	4,06
Steineichenkohle	4,28
Birkenkohle	4,40
Lärchenkohle	4,50
Ahornkohle	4,80
Fichtenkohle	5,14
Rothbuchenkohle	5,30
Rosskastanienkohle	6,06
Ulmenkohle	6,60
Erlenkohle	7,93
Kiefernkohle	8,20
Baumweidenkohle	8,20
Italien. Pappelkohle	8,50
Tannenkohle	8,90
Schwarzpappelkohle	16,30

Nach Werlisch[2]) erfordert die Aufnahme des Feuchtigkeits-Maximum eine weit längere Zeit, als Allen und Pepys angeben. Derselbe fand, dass frisch aus dem Walde (von der Meilerstätte) gekommene Birkenkohlen vom 24. Juni bis zum 27. September folgende Gewichtszunahmen zeigten:

am 30. Juni	4,35	Proc.
» 7. Juli	5,63	»
» 16. Juli	6,57	»
» 29. Juli	7,62	»
» 20. August	8,16	»
» 17. Septbr.	8,44	»

In einem Zeitraume von 85 Tagen, während der Sommermonate, hatten diese Kohlen also allmälig 8,44 Proc. Feuchtigkeit aufgenommen. Jedenfalls sind bei allen solchen Versuchen zufällige Umstände mitwirkend, welche genaue Uebereinstimmungen unmöglich machen.

Die merkwürdige Eigenschaft der Kohle, gewisse Körper aus ihren Auflösungen zu fällen und in sich aufzunehmen, ward zuerst von Lowitz (1790) nachgewiesen. Da dieselbe der thierischen Kohle in ganz besonders hohem Grade zukommt, so ist bei dieser das Nähere darüber nachzusehen (s. Beinschwarz).

[1]) Gehlen's Journ. Bd. 5, S. 669.

[2]) Bergwerksfreund Bd. 3, S. 513.

Die durch mehrfache Erfahrungen nachgewiesene Selbstentzündlichkeit der Kohle ist der Gegenstand wiederholter Untersuchungen gewesen, von denen namentlich die von Aubert[1]) und Hadfield[2]) hier Erwähnung verdienen. Frisch bereitete und gleich darauf äufserst fein gepulverte Holzkohlen, welche in Massen von mindestens 80 Pfund in Fässer geschüttet werden, absorbiren sehr rasch atmosphärische Luft, wodurch eine so beträchtliche Wärmeentwickelung entsteht, dass die Kohle endlich dadurch zur Entzündung gebracht wird. Das oben angegebene Verhalten der Holzkohle zu Sauerstoffgas und zur atmosphärischen Luft dürfte diese Erscheinung, wenn zugleich die anderen dabei stattfindenden Umstände in Erwägung gezogen werden, hinreichend erklären.

Anwendung der Schwarzkohle. Die wichtigste Anwendung der Schwarzkohle ist die als Brennmaterial, namentlich bei verschiedenen metallurgischen Processen, welche in Schachtöfen, Heerdöfen etc., überhaupt in Oefen ausgeführt werden, in denen sich der zu erhitzende Körper mehr oder weniger in unmittelbarer Berührung mit dem Brennmaterial befindet. Aufserdem benutzt man die Absorbtions-Fähigkeit derselben, so wie ihre Eigenschaft, gewisse Körper aus ihren Auflösungen abzuscheiden. Hierauf gründet sich z. B. ihre Anwendung als fäulnisswidriges Mittel (Wasser, Fleisch etc. vor Fäulniss zu bewahren), ihre Anwendung als Reinigungsmittel verschiedener, namentlich organischer Flüssigkeiten (Essig, Branntwein) von gewissen Beimengungen etc. In fast allen diesen Fällen leistet aber die Thierkohle (Knochenkohle) noch bessere Dienste als die Holzkohle. Zur Fabrikation des Schiefspulvers wird die Rothkohle der Schwarzkohle vorgezogen.

Gewinnung der Rothkohle. Schon seit längerer Zeit hat man die Erfahrung gemacht, dass die Rothkohle, wegen ihrer gröfseren Entzündlichkeit und ihres geringeren Wärmeleitnngs-Vermögens, als Ingredienz des Schiefspulvers den Vorzug vor der gewöhnlichen Schwarzkohle verdient. Neuerlich hat man aber auch in anderer Hinsicht seine Aufmerksamkeit auf dieselbe gerichtet. Der bedeutende, sich fast auf 40 Proc. belaufende Verlust an Brennstoff, welcher mit einer vollständigen Verkohlung des Holzes verbunden ist, hat Veranlassung gegeben, Versuche über die Anwendung der Rothkohle als Brennmaterial, besonders bei einigen metallurgischen Processen, anzustellen. Indem man nämlich durch vollständige Verkohlung des lufttrockenen (etwa 40 Proc. Kohlenstoff enthaltenden) Holzes höchstens 25 Proc. Schwarzkohle gewinnt, so hat hierbei ein Verlust von 15 Proc. Kohlenstoff stattgefunden, welcher Verlust, auf den im Holze vorhandenen Kohlenstoff bezogen ($40 : 15 = 100 : x$), $37\frac{1}{2}$ Proc. beträgt. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass dieser Verlust durch eine nicht ganz zu Ende geführte Verkohlung vermindert wird. Zu vergessen ist aber nicht dabei, dass man das Holz verkohlt, um daraus einen Körper vom gröfstmöglichen pyrometrischen Wärme-Effect zu erhalten, und dass dies nicht eher eintritt, als bis aller Sauerstoff und Wasserstoff aus dem Holze entwichen sind. Was man also bei der Anwendung der Rothkohle an Wärmemenge gewinnt, dürfte, wenigstens theilweise, durch einen geringeren Wärmegrad wieder eingebüfst werden. Inzwischen setzt die genaue Ermittelung dieses Verhältnisses eine genaue Kenntniss der

[1]) Annal. de Chim. et de Phys., T. XLV. p. 73; auch Pogg. Annal., Bd. XX, S 451.
[2]) Lond. and Edinb. Phil. Mag. XIII, p. 1.

chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Rothkohlen voraus, woran es bis jetzt noch sehr fehlt. Die zur Pulverfabrikation bestimmten Rothkohlen gewinnt man durch trockene Destillation in gufseisernen Cylindern. Zur Darstellung der als Brennmaterial verwendeten Rothkohlen hat man verschiedene Vorschläge gethan und auch versuchsweise in Ausführung gebracht, ohne jedoch vor der Hand das gewünschte Ziel erreicht zu haben. Man sehe hierüber Scheerer's Lehrbuch der Metallurgie Bd. 1, S. 288.

Eigenschaften und Anwendung der Rothkohle. Ihrer im Vergleich zur Schwarzkohle gröfseren Entzündlichkeit und geringerer Wärmeleitungs-Fähigkeit ist bereits Erwähnung gethan. Uebrigens dürfte dieselbe in ihren Eigenschaften zwischen denen der Schwarzkohle und denen des gedarrten (bis zur beginnenden Zersetzung bei höherer Temperatur getrockneten) Holzes stehen. Einige Rothkohlen sind durch ihre Farbe wenig oder gar nicht von der Schwarzkohle verschieden, andere haben eine mehr oder weniger dunkle braune Farbe. Der Name Rothkohle ist daher kein gut gewählter, um so weniger als er wohl nur durch Verwechslung mit »Rohkohle« (*Charbon roux*) entstanden ist. Aus Mangel an Untersuchungen lässt sich ein Mehreres über die Eigenschaften derselben nicht anführen. Den wichtigsten Gebrauch von der Rothkohle macht man, wie schon oben angedeutet, bei der Fabrikation des Schiefspulvers. Ihrer Anwendung als Brennmaterial, namentlich beim Eisenhohofen-Processe, stehen mancherlei praktische Schwierigkeiten entgegen, welche bis jetzt die Verbreitung dieser Anwendung sehr beeinträchtigt haben.

2) Torfkohle.

Gewinnung der Torfkohle. Der chemische Hergang bei der Torfverkohlung ist derselbe wie der bei der Holzverkohlung, nur mit dem unwesentlichen Unterschiede, dass sich unter den flüchtigen Verkohlungs-Producten des Torfes etwas kohlensaures Ammoniak befindet, welches von einem geringen Stickstoffgehalte des Torfs herrührt. Die Torfkohle kann auf alle die verschiedenen Arten gewonnen werden, auf welche man die Holzkohle gewinnt; also in Meilern, Gruben, Oefen mit und ohne Luftzutritt etc. Die Meilerverkohlung dürfte im Allgemeinen auch hier die vortheilhafteste seyn. Man giebt den Torfmeilern dieselbe Gestalt wie den Holzmeilern, in der Regel aber geringere Dimensionen; nicht gern über 1500 Cubik-Fufs Inhalt. Ein solcher Torfmeiler hat etwa 10 Fufs Durchmesser und fasst 5000 — 6000 Torfstücke gewöhnlicher Gröfse. In Meilern von bedeutend gröfseren Dimensionen (es giebt deren von 25,000 — 30,000 Torfziegeln) verursacht die Erreichung einer gleichförmigen Verkohlung Schwierigkeiten, während die Kohle zugleich dem Zerdrücken ausgesetzt ist. Alle Torfmeiler werden um einen Quandelpfahl errichtet, um welchen man die Torfstücke — auf der langen hohen Kante stehend — in concentrischen Kreisen herumsetzt und dabei vier Zündgassen von der Breite und Höhe eines Torfziegels ausspart, welche sich im Quandel rechtwinklich kreuzen. Der so steil, als es das Auflegen der Decke erlaubt, gerichtete Meiler wird mit einer gewöhnlichen Meilerdecke versehen. Die Leitung der Verkohlung geschieht auf ganz analoge Weise wie bei einem Holzmeiler. Die gröfsten Torfmeiler, von 25,000 — 30,000 Ziegeln, bedürfen bei günstigem Wetter nur ungefähr 10 Tage zu ihrer Gaare, die kleineren

eine noch kürzere Zeit, aber, im Verhältniss zu ihrer Gröfse, eine relativ längere. — Von den zur Torfverkohlung dienenden Oefen sind nur die Meileröfen zu berücksichtigen. Bei der Verkohlung in anderen Oefen macht die Gewinnung der flüchtigen Verkohlungs-Producte den Hauptzweck aus. Die Einrichtung der Torfmeileröfen ist in keinem wesentlichen Umstande von der der Holzmeileröfen abweichend; nur sind erstere gewöhnlich kleiner und von cylindrischer Gestalt. Oefen, deren Verkohlungsraum 8 — 10 Fufs Höhe und 5 — 6 Fufs Durchmesser hat, werden am häufigsten angewendet. — Die Kohlenausbeute bei der Torfverkohlung richtet sich grofsentheils nach der Art des Torfes und dem Grade seiner Trockenheit. Bei der Meilerverkohlung pflegt das Ausbringen dem Gewichte nach zwischen 30 und 50 Proc. zu variiren. Das Ausbringen in den gedachten Oefen pflegt nicht höher zu seyn. Die Vortheile, welche dieselben im Vergleich mit den Meilern gewähren, bestehen hauptsächlich darin, dass der Torf in ihnen mehr gegen den Wind geschützt ist, und dass der Köhler die Herstellung einer Meilerdecke erspart. Letzteres dürfte aber grofsentheils durch die Herstellungs- und Unterhaltungskosten der Oefen conpensirt werden, besonders da man bei einem sehr starken Betriebe einer nicht unbeträchtlichen Anzahl solcher Oefen bedarf. Williams [1]) führt an, dass man durch Verkohlung der stark gepressten aschenarmen Torfsorten eine vorzügliche Kohle erhält, welche den Kohks in ihrem specifischen Wärme-Effecte nicht nachstehen soll.

Eigenschaften und Anwendung der Torfkohle. Die Bestandtheile der Torfkohle sind im Allgemeinen dieselben wie die der Holzkohle, nämlich Kohlenstoff, Aschentheile uud hygroskopisches Wasser; allein sie treten in der Regel in ganz anderen Gewichtsverhältnissen auf als in der letzteren, und aufserdem hat die Asche der Torfkohle meist eine von der der Holzkohle abweichende Zusammensetzung. Der Aschengehalt der Torfkohle kann von 4 Proc. bis auf 50 Proc. und darüber steigen. Eine nicht unbeträchtliche Menge von phosphorsaurem Kalk und zweilen auch von Gyps, welche in der Torfasche vorzukommen pflegt, macht die Torfkohle zur Anwendung als Brennmaterial bei gewissen metallurgischen Processen, namentlich beim Eisenfrischen, wenig geeignet. Ueber den, jedenfalls sehr variirenden hygroskopischen Wassergehalt der Torfkohle fehlt es an näheren Bestimmungen. Ein Wassergehalt von 10 Proc. dürfte bei Torfkohlen, welche längere Zeit aufbewahrt wurden, als ein Minimum anzusehen seyn. Im Uebrigen sind die Eigenschaften der Torfkohle noch insoweit von denen der Holzkohle abweichend, als die Structur des Torfes eine von der des Holzes verschiedene ist. Man bedient sich der Torfkohle ausschliefslich nur als Brennmaterial.

3) Braunkohle, Steinkohle, Anthracit und Kohk (Coak).

Die Gewinnung der Braunkohle, Steinkohle und des Anthracit ist eine rein bergmännische; die des Kohk — eine der Holzkohle analoge — wird in dem Artikel Steinkohle beschrieben werden. In demselben Artikel findet man auch das Betreffende über die Eigenschaften und die Anwendung der Steinkohle, Braunkohle und des Anthracit zusammengestellt. *Th. S.*

[1]) Bergwerksfreund, Bd. IV, S. 193.

Kohlenacichlorid syn. mit Chlorkohlenoxyd.

Kohlenbenzoesäure, Myroxylsäure (Berzelius). Von Plantamour[1]) aus dem Perubalsam dargestellt und untersucht, der ihr diesen Namen gab, weil ihre Formel sich von der Formel der Benzoesäure durch 1 Aeq. Kohlenstoff unterscheiden soll. Formel nach Plantamour $HO . C_{15}H_5O_3$, nach Berzelius $HO . C_{15}H_6O_3$. Zusammensetzung (C=75).

	Berechnet		Gefunden
	$C_{15}H_6O_4$	$C_{15}H_7O_4$	
Kohlenstoff	70,31	69,76	69,03
Wasserstoff	4,69	5,42	5,18
Sauerstoff	25,00	24,82	25,79
	100,00	100,00	100,00

Diese Säure ist in dem Perubalsam nicht fertig gebildet enthalten, sondern wird durch Zersetzung des Perubalsamöls (Cinnameïn s. d. Art.) dargestellt. Man behandelt zu diesem Zwecke Cinnameïn mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung, wobei die ganze Flüssigkeit zu einer wohlriechenden, weichen Seife erstarrt, welche man durch Zusatz von Wasser auflöst. Es scheidet sich hierbei auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel ab, welches aus zimmtsaurem Aethyloxyd und Peruvin besteht. Das Ganze wird in einer Retorte fast bis zur Trockne destillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, wodurch die Zimmtsäure als dicker Niederschlag ausgefällt wird, während die Kohlenbenzoesäure gelöst bleibt. Der Niederschlag wird darauf mit kaltem Wasser ausgewaschen und die Lösung nebst dem Waschwasser abgedampft, wobei die Kohlenbenzoesäure in blumenkohlähnlichen Massen krystallisirt, anfangs verunreinigt mit blättrigen Krystallen von Zimmtsäure. Sehr rein und leicht erhält man die Kohlenbenzoesäure durch Sublimation der mit Zimmtsäure vermengten rohen Säure, bei einer Temperatur zwischen 120° und 150°.

Die Kohlenbenzoesäure schmilzt bei 105° und kocht bei 250°; schon bei einer ihren Schmelzpunkt nur wenig übersteigenden Temperatur sublimirt sie in glanzlosen Körnern, die sich in einer blumenkohlähnlichen Form gruppiren. Sie backt beim Erhitzen auf 100° zusammen und ist etwas leichter in Wasser löslich, als die Benzoesäure; in Alkohol und Aether ist sie sehr löslich.

Die Salze der Kohlenbenzoesäure sind noch wenig bekannt. Das Baryt- und Kalksalz: $BaO . C_{15}H_5O_3$ und $CaO . C_{15}H_5O_3$ (bei 100° getrocknet) krystallisiren in undurchsichtigen warzenförmigen Kügelchen. — Das Bleisalz: $PbO . C_{15}H_5O_3$, krystallisirt in warzenförmigen Auswüchsen, die bei 100° zusammenbacken und eine wachsartige Beschaffenheit annehmen. — Das Silbersalz: $AgO . C_{15}H_5O_3$ (bei 100°), wird durch Fällen der Auflösung der Säure in Ammoniak durch neutrales salpetersaures Silberoxyd als flockiger Niederschlag erhalten. Die Lösung des Silbersalzes schwärzt sich beim Erwärmen und Abdampfen.

Einige Chemiker bezweifeln die Existenz der Kohlenbenzoesäure, und halten dieselbe für eine mit etwas Zimmtsäure verunreinigte Benzoesäure. *Stkr.*

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. XXX. S. 345.

Kohlenblende s. Anthracit.

Kohlenbrandsäure. Hünefeld glaubt in dem Kohlendunste, d. h. den Gasen, welche sich beim langsamen Verbrennen der Holzkohlen entwickeln, eine eigenthümliche Säure gefunden zu haben, der er der obigen Namen gab. Es ist wohl nichts anderes, als mit Brandölen gesättigte Essigsäure. *V.*

Kohlenchlorid, Kohlenchlorür s. Chlorkohlenstoff. Bd. II. S. 222 und Supplement.

Kohlendunst s. Kohlenoxyd.

Kohlengas wird das Gemenge von Gasen genannt, welches durch Destillation von Steinkohlen bei sehr hoher Temperatur erhalten und als Leuchtgas benutzt wird. S. Art. Gasbeleuchtung, Bd. III. S. 340. *V.*

Kohlenmetalle (Kohlenstoff-Metalle). Der Kohlenstoff zeigt im Allgemeinen geringe Neigung, sich mit den Metallen zu verbinden. In der Natur kommen keine derartige Verbindungen vor[1]). Die meisten der künstlich dargestellten sind nur wenig untersucht, was zum Theil von der Schwierigkeit herrührt, sie im vollkommen reinen Zustande zu erhalten. Entweder pflegt ihnen ein Uebermaafs an Metall oder an Kohlenstoff beigemengt zu seyn. Was unter solchen Umständen über die Bildungsweise und Eigenschaften der Kohlenmetalle ermittelt worden ist, findet man der Hauptsache nach in dem Folgenden zusammengestellt.

Kohlenstoff-Blei. Beim Erhitzen des wein- oder essigsauren Bleioxyds, des Cyanbleis oder eines Gemenges von Kohle und Bleioxyd unter hinreichendem Luftabschluss erhält man schwarze pulverförmige Massen, welche von einigen Chemikern als Kohlenstoff-Blei betrachtet werden. Nach John[2]) soll man durch Glühen von Blei mit Kohle ein Kohlenstoff-Blei als schwarze, metallisch glänzende Flimmern sublimiren können.

Kohlenstoff-Cerium. Laugier[3]) erhielt durch heftiges Glühen des mit Oel befeuchteten Ceroxyduls eine schwarze glänzende Masse vom Gewichte des angewandten Oxyduls, welche sich von selbst an der Luft entzündete und zu braunem Oxyd verbrannte. Mosander[4]) setzte oxalsaures Ceroxydul einer schwachen Glühhitze aus und behandelte die geglühte Masse mit Säure, wobei ein braunschwarzes Pulver zurückblieb, welches durch Erhitzen an der Luft zu Ceroxyd von gleichem Gewichte verglimmte. Ein ähnliches Resultat gab das weinsaure Ceroxydul.

Kohlenstoff-Eisen. Von allen häufiger vorkommenden Metallen besitzt das Eisen die gröfste Verwandtschaft zum Kohlenstoff. Alles durch die gewöhnlichen hüttenmännischen Processe im Grofsen erzeugte Eisen (Roheisen, Stahl und Stabeisen) enthält Kohlenstoff als wesentlichen Bestandtheil. Man sehe hierüber den Artikel Eisen,

1) Die einzige bis jetzt bekannte Ausnahme hiervon dürfte das zu Canaan im Staate Connecticut gefundene gediegene Eisen machen, welches — plattenförmig im Glimmerschiefer eingewachsen — deutlich ausgeschiedenen Graphit enthält. (Silliman's Americ. Journ. vol. XII, p. 154.)

2) Berl. Jahrb. 1820, S. 320.

3) Ann. de Chim. et de Phys. T. 89, p. 306.

4) Berz. Lehrb. d. Chem., 1826, Bd. 2, S. 416; Kastn. Arch. Bd. 10, S. 470.

Eigenschaften. Die von Karsten früher vermuthete Existenz eines Eisen-Polycarburets FeC_3 in gewissen Eisensorten ist nach neueren Erfahrungen desselben nicht wahrscheinlich [1]). Andere mehr oder weniger nachgewiesene Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff sind folgende. Für Fe_2C_3 wird von einigen Chemikern (Proust, Ittner, Berzelius) das schwarze Pulver gehalten, welches beim Glühen von Berlinerblau in verschlossenen Gefäfsen zurückbleibt, wogegen Robiquet dasselbe als ein blofses Gemenge betrachtet, da es magnetisch ist, mit Wasser rostet und sich mit Zurücklassung von Kohlenstoff unter Wasserstoff-Entwickelung in Salz- oder Schwefelsäure auflöst. FeC_2 ist eine Verbindung, deren Existenz nach den Versuchen von Berzelius nicht in Zweifel gezogen werden kann. Sie bildet sich durch Erhitzen des Einfach-Cyaneisens oder Einfach-Cyaneisenammoniums bei abgehaltener Luft. Es ist ein lockeres schwarzes Pulver, welches beim stärkeren Erhitzen in einer Atmosphäre von Stickgas ein Erglimmen zeigt, ohne seine chemische Zusammensetzung zu verändern.

Kohlenstoff-Iridium. Das Iridium verhält sich gegen eine Spiritusflamme ganz ähnlich wie das Palladium. Nach Berzelius entsteht Kohlenstoff-Iridium unter Feuererscheinung, wenn ein Oxyd des Iridiums (gleichviel welches) in Kohlenwasserstoffgas, Weingeist-, Aetherdampf oder Dampf von flüchtigem Oel erhitzt wird.

Kohlenstoff-Kalium. Die Existenz einer solchen Verbindung sehen H. Davy, Berzelius und L. Gmelin für wahrscheinlich an [2]). Thatsache ist es, dass alles durch Reduction mittelst Kohle oder kohlehaltiger Substanzen dargestellte Kalium eine Beimischung von Kohlenstoff besitzt. Nähere Nachweisungen fehlen bis jetzt.

Kohlenstoff-Kupfer. Das aus dem kupferoxydulhaltigen Garkupfer (Rosette-Kupfer) mittelst eines reducirenden Umschmelzens gewonnene hammergare Kupfer pflegt stets eine kleine Menge Kohlenstoff zu enthalten [3]). Nach Karsten [4]) nimmt Kupferblech, welches mit Kienrufs geschichtet, geglüht und geschmolzen wird, höchstens 0,2 Proc. Kohlenstoff auf. Diese geringe Beimischung verändert jedoch einige Eigenschaften des Kupfers bedeutend. Seine Farbe wird dadurch blass gelbroth.

Kohlenstoff-Mangan. Das Mangan scheint eine fast gleiche Verwandtschaft zum Kohlenstoff zu besitzen, wie das Eisen. Alles durch Kohle reducirte Mangan enthält Kohlenstoff. Nach Brown [5]) entsteht beim Glühen von Schwefelcyan-Mangan ein Kohlenstoff-Mangan von der Zusammensetzung MnC, während sich beim Glühen von Cyan-Mangan MnC_2 bildet. Letzteres soll, durch sehr behutsames Erhitzen des Cyan-Mangans, in farblosen glänzenden Octaëdern erhalten werden können.

Kohlenstoff-Nickel. Das durch Reduction des Nickeloxyduls durch Kohle erhaltene Nickel scheint stets kohlenstoffhaltig zu seyn. Nach Döbereiner [6]) nimmt Nickel, welches man auf Kohle vor dem Knallgasgebläse schmilzt, Kohlenstoff auf, wodurch es spröde und messinggelb wird. Unausgemacht ist es, ob der beim Glühen des Cyan-

1) Karst. Arch. Bd. 21, S. 500.
2) L. Gmelin's Handb. d. Chem. Bd. 2, S. 17.
3) Vivian in Annal. of Phil. Vol. 21, p. 121.
4) Schweigg. Journ. Bd. 66, S. 395.
5) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 17, S. 492.
6) Trommsdorff's neues Journ. Bd. 4, S. 293.

nickels bleibende magnetische Rückstand als eine chemische Verbindung oder als ein Gemenge von Kohlenstoff und Nickel zu betrachten ist.

Kohlenstoff-Palladium. Bréant fand, dass Palladium durch Schmelzung in einem Kohlentiegel eine besonders in der Glühhitze hervortretende grofse Sprödigkeit erlangt. Hält man Palladiumblech über eine Spiritusflamme, so wird dasselbe sehr bald berufst, und zwar unter Umständen, unter welchen diese Flamme auf kein anderes Metall Rufs absetzen wird. Der so gebildete Rufs hinterlässt beim Verbrennen Palladium als graues Pulver. Ein Stück Palladiumschwamm, auf den Docht einer eben ausgelöschten Spiritusflamme gelegt, schwillt unter Erglühen allmälig zum Vielfachen seines Volumens an. Beim Verbrennen der blumenkohlartig verzweigten, kohligen Masse an der Luft bleibt ein gleichgestaltetes Skelett von Palladium zurück[1]).

Kohlenstoff-Platin. Das in Berührung mit Kohle im heftigsten Gebläsefeuer geschmolzene Platin scheint Kohlenstoff (noch mehr aber Silicium) aufgenommen zu haben[2]). Platintiegel, welche zu wiederholten Malen zu Schmelzungen im Sefström'schen Gebläseofen angewendet sind, zeigen eine nicht unbedeutende Zunahme ihres Gewichtes und eine bis zur leichten Zerbröckelung gehende Sprödigkeit. Nach Berzelius ist der sich an einen Platintiegel über einer Weingeistflamme absetzende Rufs unter gewissen Umständen etwas platinhaltig. Eine Verbindung $Pt\,C_2$ bildet sich durch allmäliges Erhitzen von Acechlorplatin in einer Retorte[3]).

Kohlenstoff-Silber. Nach Gay-Lussac[4]) nimmt Silber, welches mit Kienrufs $^3/_4$ Stunden im Tiegel geschmolzen wird, gegen 3 Proc. Kohlenstoff auf und lässt sich daher als Ag_2C betrachten. Eine Verbindung $Ag\,C$ bildet sich, nach Gerhardt und Cahours, beim Glühen des cuminsauren Silberoxyds in einem offenen Gefäfse. Es hat eine gelbe Farbe, matten Glanz und besteht aus 94,48 Silber und 5,52 Kohlenstoff. In verdünnter Salpetersäure unter Abscheidung von Kohle löslich. Dieselbe Verbindung, jedoch als mattweifse geschmolzene Masse, erhielten Liebig und Redtenbacher[5]) durch heftiges Glühen des Halb-Cyansilbers. Nach Berzelius[6]) setzt wässeriges brenztraubensaures Silberoxyd bei längerem Erhitzen im Wasserbade unter Kohlensäure-Entwickelung, ein graues, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmendes Pulver ab, welches beim Glühen an der Luft 10,51 Proc. Kohlenstoff verliert, einer Zusammensetzung $Ag\,C_2$ entsprechend. Dieselbe Verbindung erhielt Regnault[7]) durch Erhitzen des maleinsausen Silberoxyds.

Kohlenstoff-Silicium, gemengt mit Silicium, erhielt Berzelius durch Reduction des Fluor-Silicium-Kaliums mittelst eines kohlehaltigen Kaliums.

Kohlenstoff-Zink. Das durch den gewöhnlichen Destillations-Process im Grofsen dargestellte Zink ist stets mehr oder weniger kohle-

[1]) Wöhler, in Annalen der Physik. Bd. 3, S. 7.
[2]) Ann. de Chim. et de Phys. T. 67, p. 89.
[3]) Zeise, im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 20, S. 209.
[4]) Ann. de Chim. et de Phys. T. 58, p. 223.
[5]) Annalen der Pharm. Bd. 38, S. 129.
[6]) Annalen der Physik. Bd. 36, S. 28.
[7]) Annalen der Pharm. Bd. 19, S. 153.

haltig. Nach Berzelius ist das beim Destilliren des Cyan-Zinks zurückbleibende schwarze Pulver ein Kohlenstoff-Zink.

Kohlenstoff-Zirkonium entsteht, nach Berzelius, durch Reduction der Zirkonerde mittelst kohlenstoffhaltigen Kaliums. Im Aeufsern gleicht es dem reinen Zirkonium, lässt jedoch beim Auflösen in Flusssäure Kohle zurück und entwickelt mit kochender Salzsäure ein Wasserstoffgas, dessen Geruch an den des aus Gusseisen entwickelten erinnert.

Th. S.

Kohlenölsäure syn. mit Phenylsäure.

Kohlenoxychlorid syn. mit Chlorkohlenoxyd.

Kohlenoxyd, Kohlenoxydgas, *gas oxyde de carbone, carbonic oxyde.* Formel CO.

Zusammensetzung:

1 At. Kohlenstoff . .	75,0 . .	42,896
1 At. Sauerstoff . .	100,0 . .	57,104
1 At. Kohlenoxyd . .	175,0 . .	100,00

dem Volumen nach:

½ Vol. Kohlenstoffdampf . .	0,4145
½ Vol. Sauerstoffgas . . .	0,5526
1 Vol. Kohlenoxydgas . . .	0,9671

Das Kohlenoxydgas wurde im Jahre 1799 von Priestley entdeckt. Er erhielt es durch Glühen von Kohle mit Zinkoxyd, erkannte aber nicht seine wahre Natur, sondern glaubte, dass es Wasserstoff enthalte. Woodhouse entdeckte bald darauf die Bildung dieses Gases durch Einwirkung glühender Kohle auf Kohlensäure. Durch die Untersuchungen von Cruikshank, Clement und Desormes, Fourcroy, Gay-Lussac, Thénard u. A. wurde dann Priestley's Meinung vollständig widerlegt und die chemische Natur dieses Gases festgestellt.

Das Kohlenoxyd bildet sich vorzüglich, wenn Kohle oder kohlehaltige Stoffe in höherer Temperatur auf Sauerstoffverbindungen einwirken, die ihren Sauerstoff mit einer gewissen Kraft gebunden enthalten. Auf diese Art entsteht es beim Glühen von Kohle mit den Alkalien, mit Eisenoxyd, Zinkoxyd, Manganoxydul, Bleioxyd, Kuferoxyd, schwefelsauren Salzen und den Salzen anderer schwer reducirbarer Säuren, indem dabei die Metalle reducirt oder Schwefelmetalle etc. gebildet werden. Das dabei entwickelte Gas besteht indess nicht immer blofs aus Kohlenoxyd, sondern enthält meist auch mehr oder weniger Kohlensäure, und zwar ist der Gehalt an letzterer im Allgemeinen um so gröfser, je leichter die mit der Kohle in Berührung gebrachte Substanz ihren Sauerstoff abgiebt und je geringer die Menge der Kohle war. Auch durch den Sauerstoff des Wassers, wenn man dasselbe in Dampfform durch glühende Kohle treibt, wird die Kohle oxydirt, und unter Abscheidung von Wasserstoffgas theils in Kohlenoxyd-, theils in Kohlensäuregas verwandelt. Nach Clement und Desormes enthält das so gewonnene Gas auf 28,96 Th. Kohlenoxyd 14,63 Th. Kohlensäure, bei Einwirkung von vielem Wasserdampf auf wenig Kohle bildet sich dagegen, nach L. Gmelin, hauptsächlich Kohlensäure- und nur wenig

Kohlenoxydgas. War die Kohle nicht vorher ausgeglüht, so enthält das Gasgemenge aufserdem noch Sumpfgas, entstanden durch Zersetzung des hygroskopisch in der Holzkohle enthaltenen Wassers. Sauerstoffverbindungen, die den Sauerstoff sehr lose gebunden enthalten, wie Quecksilberoxyd, Braunstein, salpetersaure und chlorsaure Salze etc. geben beim Erhitzen mit Kohle nur Kohlensäure.

Durch Verbrennen der Kohle in der Luft oder in Sauerstoffgas scheint direct nur Kohlensäure, nicht Kohlenoxyd, zu entstehen, wohl aber bildet sich das letztere dabei sehr gewöhnlich durch einen secundären Vorgang, nämlich dadurch, dass die durch das Verbrennen entstandene Kohlensäure in Berührung mit glühender Kohle 1 At. derselben aufnimmt und dadurch in 2 At. Kohlenoxyd übergeht. Auf diese Weise bildet sich das Kohlenoxyd in jedem Kohlenfeuer, wo die an den Eintrittspunkten der Luft erzeugte Kohlensäure durch eine Schicht glühender Kohle hindurchpassirt. Beim Austritt aus dem Feuer im heifsen Zustande mit der Luft in Berührung kommend, verbindet es sich dann sogleich wieder mit dem Sauerstoff derselben zu Kohlensäure, und bildet dadurch die kleine blaue Flamme, welche man gewöhnlich über brennenden Kohlen bemerkt. Wenn es dagegen beim Austritt aus dem Feuer, in Folge wenig intensiver Verbrennung oder Bedeckung der Kohlen mit Asche, nicht heifs genug ist, um sich zu entzünden, oder wenn es an genügendem Sauerstoffzutritt fehlt, so wird es unverändert der Luft beigemischt und bildet dann das, was man im gemeinen Leben Kohlendunst nennt, und in Localen, wo bei unvollkommenem Luftwechsel Kohle oder kohlehaltige Stoffe verbrennen, so häufig Schwindel, Ohnmacht und sogar Erstickung für die sich darin aufhaltenden Personen zur Folge hat. Vielleicht entsteht auch in den Fällen, wo man durch Glühen von Kohle mit sauerstoffhaltigen Materien Kohlenoxydgas erhält, zunächst Kohlensäure, und erst aus dieser durch Einwirkung der glühenden Kohle das Kohlenoxyd, obgleich es andererseits auch nicht unwahrscheinlich ist, dass die Kohle bei Einwirkung auf schwer reducirbare Stoffe nur die geringst mögliche Menge Sauerstoff aufnimmt und direct Kohlenoxyd bildet. Die Kohlensäure wird nicht blofs im freien Zustande durch glühende Kohle reducirt, sondern man erhält auch Kohlenoxydgas, wenn man solche kohlensaure Salze, welche die Kohlensäure bei schwacher Glühhitze nicht verlieren, also die kohlensauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden, mit Kohle glüht; dabei verwandelt sich 1 At. Kohlensäure ebenfalls in 2 At. Kohlenoxyd, und die Base bleibt im freien Zustande zurück, oder wird bei hinreichend starker Hitze — wie bei der Kalium- und Natriumbereitung — unter Entwickelung von noch 1 At. Kohlenoxyd zu Metall reducirt. Die Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd bewirkt übrigens nicht blofs die Kohle, sondern auch erhitztes Eisen oder Zink und wahrscheinlich noch andere Metalle, Wasserstoffgas, wenn man dasselbe im Gemenge mit Kohlensäure durch eine glühende Röhre treibt, Kalium in Berührung mit liquider Kohlensäure, während dasselbe beim Erhitzen in gasförmiger Kohlensäure dieselbe zu Kohle reducirt. Eine andere bemerkenswerthe Bildungsweise des Kohlenoxyds ist noch die durch trockene Destillation der nicht flüchtigen organischen Körper, wobei es im Gemenge mit Kohlenwasserstoff, Kohlensäure etc. entweicht, so wie durch die Zersetzung organischer Stoffe überhaupt, wobei es unter Umständen als Product auftritt. Eine sehr bekannte Zersetzung dieser Art

ist die der Oxalsäure und der Ameisensäure beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure; diese entzieht denselben dabei das zu ihrem Bestehen nöthige Wasser, wodurch die Oxalsäure in 1 At. Kohlenoxyd und 1 At. Kohlensäure, die Ameisensäure ($=C_2HO_3$) in 2 At. Kohlenoxyd und 1 At. Wasser zerfällt.

Um sich Kohlenoxyd zu verschaffen, glüht man in einem Flintenlauf ein Gemenge von Eisen- oder Bleioxyd mit überschüssiger Kohle, oder eine Mischung aus 9 Th. Kreide und 1 Th. Kohlenpulver, und fängt das sich entwickelnde Gas über Wasser auf. Die Kohle muss zuvor durch Ausglühen von ihrem Wassergehalt befreit werden, weil das Gas sonst Sumpfgas und, in Folge einer Zersetzung des Wasserdampfs durch das glühende Eisen, auch Wasserstoffgas enthält. Man kann das Kohlenoxyd auch auf die Weise darstellen, dass man Kohlensäure im langsamen Strom durch einen glühenden Flintenlauf leitet, welcher Eisenfeile oder Kohlenstücke enthält. Die bequemste Darstellungsweise ist indess die aus Oxalsäure, vermöge der angegebenen Zersetzung durch Schwefelsäure. Man vermischt dazu in einem Kolben Oxalsäure oder oxalsaures Kali mit dem mehrfachen Volum concentrirter Schwefelsäure, und erwärmt gelinde, worauf die Mischung alsbald in lebhaftes Kochen geräth, und die Oxalsäure vollständig zersetzt wird, unter Entwickelung gleicher Volumina Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Die Kohlensäure, mit welcher das Kohlenoxydgas nach allen diesen Methoden mehr oder weniger gemengt erhalten wird, wird darauf durch Schütteln mit Kalkmilch oder Kalilauge davon getrennt. Die wohlfeilste Darstellungsweise des Kohlenoxyds besteht nach Filhol darin, dass man Stärke oder Rohrzucker mit dem vierfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wobei sich eine grofse Menge Gas entwickelt, welches gröfstentheils aus Kohlenoxyd, zum geringeren Theil aus Kohlensäure besteht.

Das Kohlenoxyd ist ein farbloses Gas, ohne Geschmak und von schwachem eigenthümlichen Geruch. Es wirkt auf Pflanzenfarben nicht verändernd und kann sich mit Basen nicht verbinden. Wasser absorbirt davon nach Davy nur $1/_{50}$, nach Dalton $1/_{27}$, nach Saussure $1/_{16}$ seines Volums. Es ist etwas leichter als atmosphärische Luft; Clement und Desormes fanden sein specif. Gewicht = 0,9409, Wrede = 0,96779. Dieses geringe specif. Gewicht rührt davon her, dass der Sauerstoff, wenn man sich ihn in Kohlenoxyd verwandelt denkt, sein Volumen verdoppelt, oder dass in 2 Vol. Kohlenoxydgas 1 Vol. Sauerstoffgas und 1 Vol. Kohlenstoffdampf ohne Verdichtung gebunden sind, unter welcher Voraussetzung das specif. Gewicht oben berechnet wurde. Das Kohlenoxydgas löscht hineingetauchte brennende Körper aus, und verbrennt selbst, wenn man es anzündet, mit einer schönen blauen, wenig leuchtenden Flamme. 2 Vol. Kohlenoxydgas nehmen dabei 1 Vol. Sauerstoffgas auf und bilden 2 Vol. Kohlensäure, diese unter demselben Druck und bei derselben Temperatur gemessen gedacht. Das Gemisch von Kohlenoxydgas und Sauerstoffgas oder Luft kann auch durch den elektrischen Funken entzündet werden, aber dabei verwandelt sich nicht leicht alles in Kohlensäure, weil die Kohlensäure andererseits wieder durch den elektrischen Funken in Kohlenoxyd und Sauerstoff zersetzt wird. Die Vereinigung des Kohlenoxyds mit dem Sauerstoff wird auch durch Platin eingeleitet. Platinblech oder Platindraht muss dazu bis etwa 300° erhitzt werden, Platinschwamm wirkt

dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur und bewirkt die Vereinigung langsam und ohne merkliche Wärmeentwickelung, während Platinmohr in einem Gemenge von Kohlenoxyd- und Sauerstoffgas sich bis zum Glühen erhitzt. In höherer Temperatur ist das Kohlenoxyd im Stande, Metalloxyden ihren Sauerstoff zu entziehen, wobei es sich ebenfalls in Kohlensäure verwandelt; vermöge dieser Eigenschaft spielt es eine wichtige Rolle bei der Abscheidung der Metalle aus ihren Oxyden, z. B. bei der Gewinnung des Eisens. Durch Kalium und Natrium, wenn man sie in Kohlenoxydgas erhitzt, wird demselben der Sauerstoff entzogen, und schwarze Kohle abgeschieden; dasselbe geschieht auch, wenn man es im Gemenge mit Wasserstoffgas durch eine weifsglühende Glasröhre treibt. Mit Chlorgas verdichtet sich das Kohlenoxyd im Sonnenlicht zu dem sogenannten Phosgengas: $C\left\{\begin{matrix}O\\ Cl\end{matrix}\right.$ (s. d. Art. Chlorkohlenoxyd). — Das Kohlenoxydgas ist durchaus nicht athembar. Es bewirkt beim Einathmen in geringer Menge sogleich Schwindel und Anfälle von Ohnmacht, und ist, der Luft beigemengt, viel schädlicher als Kohlensäure, woraus sich die Wirkung des sogenannten Kohlendunstes erklärt. *Schn.*

Kohlenoxyd-Kalium s. **Krokonsäure.**

Kohlensäure, kohlensaures Gas, *acide carbonique, carbonic acid.* Formel: CO_2.

Zusammensetzung:

1 At. Kohlenstoff	75,00	27,27
2 At. Sauerstoff	200,00	72,73
1 At. Kohlensäure	275,00	100,00

dem Volumen nach:

½ Vol. Kohlenstoffdampf	0,4145
1 Vol. Sauerstoffgas	1,1052
1 Vol. Kohlensäure	1,5197

Paracelsus im 16. und v. Helmont im 17. Jahrhundert wussten bereits, dass beim Brennen des Kalks und bei der Gährung eine besondere Luftart entsteht; sie nannten dieselbe wilden Geist, wildes Gas (*Spiritus sylvestris, Gas sylvestre*). Black fand um die Mitte des 18. Jahrhunderts, dass die aus gährenden Flüssigkeiten und die aus Kreide durch Säuren entwickelte Luftart identisch seyen, und nannte sie fixe Luft. Bergmann erkannte ihre Natur als Säure, gab ihr deshalb den Namen Luftsäure, und bestimmte ihr Verhalten zu den Basen. Cavendish entdeckte ihre Bildung beim Verbrennen der Kohle, und Lavoisier wiefs zuerst den Vorgang dabei nach und erkannte die Kohlensäure als eine Verbindung von Kohle und Sauerstoff.

Diese Verbindung bildet sich in der Natur sehr häufig und auf mannigfach verschiedene Art. Die hauptsächlichsten Arten ihrer Entstehung sind folgende: 1) Verbrennung von Kohle oder kohlenstoffhaltigen Körpern, wie organischen Stoffen, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff etc. in der Luft oder im Sauerstoffgas. Dabei scheint sich immer zunächst Kohlensäure zu bilden, die dann aber oft durch Einwirkung

glühender Kohle in Kohlenoxydgas übergeht (s. d. Art. Kohlenoxyd). 2) Einwirkung von Kohle oder kohlehaltigen Materien auf mancherlei Sauerstoffverbindungen, die ihren Sauerstoff nicht sehr fest gebunden enthalten, z. B. Erhitzen der Kohle mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Braunstein, salpetersauren oder chlorsauren Salzen etc. Ist der Sauerstoff fester gebunden, wie z. B. in vielen Metalloxyden (Eisenoxyd, Zinkoxyd etc.), so bildet sich beim Glühen mit Kohle hauptsächlich Kohlenoxydgas. 3) Athmen der Menschen und Thiere. 4) Verwesung organischer Stoffe, z. B. des Holzes, des Humus etc., d. h. langsame Zersetzung derselben unter Zutritt der Luft, welcher der Sauerstoff zur Bildung der Kohlensäure dabei hauptsächlich entnommen wird. 5) Gährung und Fäulniss organischer Stoffe, d. h. die von selbst erfolgende langsame Zersetzung derselben, wobei der Sauerstoff zur Kohlensäurebildung aus den organischen Stoffen selbst oder aus dem Wasser genommen wird. Hierher gehört die Entstehung der Kohlensäure bei der weingeistigen Gährung, bei der Bildung der Buttersäure aus Milchsäure etc. 6) Zersetzung organischer Stoffe durch Erhitzen für sich oder durch Einwirkung starker Basen, oxydirender Agentien etc.

Die Kohlensäure ist in der Natur in grofser Menge und Verbreitung vorhanden. Als Gas findet sie sich in der atmosphärischen Luft, im Mittel 0,0004 bis 0,005 vom Volum derselben ausmachend, übrigens hinsichtlich ihrer Menge nach mancherlei Umständen variirend (s. d. Art. Atmosphäre). An Orten, wo bei mangelndem oder unvollkommenem Luftwechsel viele Menschen oder Thiere athmen oder Verbrennungsprocesse stattfinden, oder wo gährende Flüssigkeiten aufgestellt sind, oder wo — wie in Gruben, Schächten etc. — Holz oder andere organische Stoffe in Gährung oder Fäulniss begriffen sind, häuft sie sich oft in viel gröfserer Menge in der Luft an, so dass das Athmen an solchen Orten erschwert ist und sogar Erstickungsfälle eintreten können, wenn die Luft nicht gewechselt wird. Durch chemische Processe im Innern der Erde gebildet, entströmt an manchen Orten Kohlensäuregas in grofser Menge dem Erdboden, so u. a. bei Trier, Brohl und an anderen Punkten der Rheingegend — bei Brohl, nach G. Bischoff, in 24 Stunden etwa 600 Pfund —, bei Eger, Pyrmont, an mehreren Orten in der Nähe des Vesuvs etc. Die Entstehungsweise dieser Kohlensäure ist nicht sicher bekannt, es scheint aber gewiss, dass solche Kohlensäure-Ausströmungen in vielen Fällen mit vulkanischer Thätigkeit im innigen Zusammenhang stehen, da man sie vorzüglich in solchen Gegenden antrifft, wo noch thätige oder (wie in der Rheingegend) erloschene Vulkane vorhanden sind und den Kratern der noch thätigen Vulkane auch gewöhnlich Kohlensäure in grofser Menge entströmt. Indem die Kohlensäure in der Erde unter hohem Druck mit Wasser in Berührung kommt, wird sie von demselben oft in grofser Menge absorbirt, und solches Wasser bildet dann, an irgend einer Stelle zu Tage kommend, die Art von Mineralquellen, welche Säuerlinge oder Sauerbrunnen (wie die Wässer von Selters, Geilnau u. a.) oder, bei einem Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul, Eisen- oder Stahlwässer (wie die von Spaa, Pyrmont etc.) genannt werden. Mehr oder weniger Kohlensäure findet sich übrigens in fast jedem Quell- und Brunnenwasser; diese Kohlensäure stammt zum Theil wohl aus dem Innern der Erde her, hauptsächlich aber bildet sie sich wohl durch die

Verwesung und Fäulniss der organischen Stoffe, die die oberen Erdschichten oft in sich einschliefsen. Zum Theil kann sie auch aus der Luft in das Wasser gelangen, wie denn überhaupt alles Wasser, welches der Luft ausgesetzt ist, eine gewisse Menge Kohlensäure daraus aufnimmt. In der starren Erdrinde findet sich die Kohlensäure in grofser Menge in Verbindung mit Basen, hauptsächlich mit Kalk als Marmor, Kalkstein, Kalkspath, Kreide etc., aber auch mit Talkerde, Eisen- und Manganoxydul, Kupferoxyd etc.

Um sich Kohlensäure, frei von anderen mit ihr verbundenen oder gemengten Stoffen, zu verschaffen, zersetzt man gewöhnlich kohlensauren Kalk, als das häufigste und wohlfeilste kohlensaure Salz, durch eine stärkere Säure. Man bringt dazu Stücke von Marmor, Kreide oder Kalkstein in eine Gasentwickelungsflasche, füllt dieselbe zum dritten Theil oder zur Hälfte mit Wasser, und giefst dann durch eine eingesetzte Trichterröhre die concentrirte Säure hinzu, bis sich eine lebhafte Gasentwickelung einstellt. In dem Maafse, wie die Entwickelung nachlässt, wird wieder Säure nachgegossen. Am besten eignet sich zu dieser Entwickelung die Salpetersäure, weil sie mit dem Kalk ein leicht lösliches Salz bildet, während Schwefelsäure, die sonst wegen ihrer Wohlfeilheit den Vorzug verdient, den schwer löslichen Gyps bildet, der die Stücke alsbald wie eine Rinde überzieht und dadurch die Einwirkung der Säure verhindert. Bei Anwendung von Schwefelsäure ist der kohlensaure Kalk daher besser als Pulver zu nehmen, und die Flasche öfter umzuschütteln. Salzsäure bewirkt zwar eine eben so rasche Entwickelung wie Salpetersäure, eignet sich aber deshalb weniger, weil, wenigstens wenn concentrirte Salzsäure nachgegossen wird und die Flüssigkeit warm ist, Salzsäuregas mit der Kohlensäure abdunstet und diese verunreiniget. Dasselbe kann übrigens auch mit salpetriger Säure eintreten, wenn diese der Salpetersäure beigemischt ist; die Kohlensäure kann indessen durch Waschen mit Wasser oder mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Alkali leicht von diesen Beimengungen befreit werden. — Welche Art von kohlensaurem Kalk man zur Entwickelung anwendet, ist auch nicht gleichgültig. Die Kreide und überhaupt die Arten von kohlensaurem Kalk, welche sich aus Wasser abgesetzt haben, enthalten nämlich gewöhnlich eine geringe Menge organischer Materie, die sich zum Theil mit verflüchtigt und der Kohlensäure einen fremdartigen Geruch ertheilt. Marmor und Urkalk geben dagegen ein reines Gas. Die sich entwickelnde Kohlensäure kann über Wasser aufgefangen werden, da dasselbe nur wenig davon absorbirt. Soll sie frei von Luft seyn, so muss man das Gas so lange entweichen lassen, bis eine Probe von feuchtem Kalihydrat vollständig absorbirt wird. In diesem Fall muss das Gas auch über Quecksilber aufgefangen oder das Wasser zuvor ausgekocht werden, um es von absorbirter Luft zu befreien.

Wenn man öfter Kohlensäuregas nöthig hat, so ist es ganz zweckmäfsig, zur Entwickelung desselben einen Apparat von ähnlicher Einrichtung anzuwenden, wie er im Döbereiner'schen Platinfeuerzeug zur Wasserstoff-Entwickelung benutzt wird. Man braucht dann nicht jedesmal einen Entwickelungs-Apparat vorzurichten und erhält gleich reine luftfreie Kohlensäure, von welcher man nicht mehr zu entwickeln braucht, als es gerade für den Zweck nöthig ist. Dieser Apparat ist ebenso eingerichtet, wie das Platinfeuerzeug, nur dass

man statt des Zinkklotzes innerhalb der Glocke eine mit kleinen Löchern versehene Schale von Glas oder Kupfer anbringt, auf welche Stücke von kohlensaurem Kalk gelegt werden, und dass man mit Weglassung des Platinschwamms das mit einem Hahn versehene Austrittsrohr sich unter einem rechten Winkel biegen und einige Zoll horizontal sich fortsetzen lässt. Beim Gebrauch wird die Glasröhre, welche die Kohlensäure nach dem Orte ihrer Verwendung hinführen soll, durch Kautschuck mit diesem Rohr in Verbindung gesetzt und dann der Hahn geöffnet.

Wo für technische Zwecke, z. B. zur Bereitung der künstlichen Säuerlinge, des zweifach-kohlensauren Natrons, zur Fabrikation von Bleiweifs etc., gröfsere Mengen von Kohlensäure zu möglichst geringem Preise erfordert werden, entwickelt man dieselbe entweder aus kohlensaurem Kalk mit Salzsäure oder Schwefelsäure, indem man die Mischung im letzteren Fall mittelst eines im Entwickelungs-Gefäfs angebrachten Apparats umrührt; oder man bereitet sie durch Verbrennen von Kohle (Holzkohle, Coaks etc.) in einem Luftstrom, indem man das aus dem Feuer austretende, hauptsächlich aus Kohlensäure und Stickstoff bestehende Gasgemenge mittelst einer Pumpe durch Wasser treibt, um die mit fortgerissenen Asche- und Rufstheile zurückzuhalten; oder man glüht ein Gemenge von Braunstein, kohlensaurem Kalk und Kohle, wobei durch Einwirkung der beiden letzteren Kohlenoxydgas entstehen, und dieses durch den Braunstein in Kohlensäure verwandelt werden soll; oder man verwendet die Kohlensäure, die bei der Gährung der Bierwürze oder Branntweinmaische entwickelt wird; oder endlich, man benutzt, wo die Gelegenheit dazu da ist — wie bei Brohl in der Nähe des Laacher Sees, wo Bischoff die Anwendung der Kohlensäure zur Bleiweifsfabrikation einführte — die der Erde entströmende Kohlensäure, indem man sie durch ein Pumpenwerk aufsaugt und durch Röhren dahin leitet, wo sie benutzt werden soll.

Die Kohlensäure ist bei gewöhnlichen Druck- und Temperaturgraden ein farbloses Gas. Dasselbe hat einen eigenthümlichen sauren Geruch und schmeckt säuerlich und zugleich etwas zusammenziehend. Es röthet befeuchtetes Lackmuspapier, an der Luft verschwindet die rothe Farbe aber wieder, indem die Kohlensäure abdunstet. Es ist nicht im Stande, das Verbrennen oder den Athmungsprocess zu unterhalten; ein brennender Spahn verlöscht augenblicklich, so wie er in Kohlensäuregas getaucht wird, und ein hineingebrachtes Thier stirbt den Tod der Erstickung. Dabei ist die Kohlensäure nicht an und für sich giftig, sondern sie wirkt nur dadurch tödtlich, dass sie nicht den zum Athmen unentbehrlichen freien Sauerstoff enthält. Die gewöhnliche Luft kann ziemlich viel, nach Berzelius $^1/_{20}$ ihres Volums, Kohlensäure enthalten, ohne merklich schädlich zu wirken. Das Kohlensäuregas hat im Verhältniss zu manchen anderen Gasen ein hohes specif. Gewicht. Dies rührt davon her, dass der Sauerstoff, wenn er in Kohlensäure übergeht, sein Volumen nicht ändert, dass also die Kohlensäure, die man aus einem bestimmten Volum Sauerstoffgas durch Verbindung mit Kohlenstoff erzeugen kann, bei derselben Temperatur und demselben Druck keinen gröfseren Raum einnimmt als dieses, dasselbe Gasvolum mithin um das ganze Gewicht des aufgenommenen Kohlenstoffs schwerer geworden ist. Das specif. Gewicht der Kohlensäure ist von mehreren der geschicktesten Chemiker und Physiker mit gröfster Sorgfalt bestimmt worden, die Angaben weichen indess gleich-

wohl etwas von einander ab. Nach Biot und Arago ist dasselbe $=1{,}5196$, nach Berzelius und Dulong 1,5245, nach der neuesten Bestimmung von Wrede (wobei der Rudberg'sche Ausdehnungs-Coefficient der Gase bei der Berechnung benutzt wurde) $=$ 1,5201 [1]). Weil die Kohlensäure schwerer ist als Luft, so lässt sie sich wie eine Flüssigkeit aus einem Cylinder in einen anderen gieſsen, der mit Luft gefüllt ist, welche dabei aus demselben herausgedrückt wird. Bringt man auf den Boden des letzteren ein kleines Thier, z. B. eine Maus, so stirbt es, wenn das Gas hineinflieſst, unter Zuckungen; gieſst man es auf ein brennendes Licht, so verlöscht dasselbe. Bei einem Gefäſs mit enger Mündung gelingt dieser Versuch nicht, weil das Gas sich dann beim Austritt mit der Luft vermischt. Die Kohlensäure bleibt auch nicht so vom Wasser gesondert, wie z. B. Wasser von Oel, es tritt vielmehr, wenn ein Gefäſs zu unterst Kohlensäure und darüber eine Schicht von Luft oder einem anderen leichteren Gas enthält, alsbald eine Vermischung beider Gase ein. Mit der Schwere der Kohlensäure hängt auch die Erscheinung zusammen, dass sie in Höhlen, in welche sie aus der Erde ausströmt, am Boden angesammelt bleibt, während darüber sich Luft befindet, so dass kleine Thiere, z. B. Hunde, beim Eintritt in die Höhle todt niederfallen, während Menschen und gröſsere Thiere Luft zum Athmen vorfinden. Dieses Verhältniss findet in der sogenannten Hundsgrotte zu Pausilippo bei Puzzuoli statt.

Das Kohlensäuregas wird von Wasser absorbirt. Bei 18^0 und unter dem Druck einer Atmosphäre nimmt das Wasser, nach Saussure, sein 1,06faches Volum davon auf, und die Flüssigkeit hat 1,0018 specif. Gewicht. Bei niedriger Temperatur und stärkerem Druck kann das Wasser eine gröſsere Menge Kohlensäure absorbiren. Während aber, nach Saussure's Versuchen, bei geringeren Druckgraden als dem einer Atmosphäre, das absorbirte Volumen, unter Voraussetzung derselben Temperatur, immer dasselbe (nämlich das 1,06fache vom Volum des Wassers) ist, ist dies bei stärkerem Druck nicht der Fall, sondern das Volum, welches das Wasser von comprimirter Kohlensäure absorbirt, ist geringer, und um so mehr, je stärker das Gas comprimirt ist, oder, was auf dasselbe hinauskommt, das Wasser absorbirt zwar unter gröſserem Druck, unter der Voraussetzung, dass die absorbirte Kohlensäure unter dem Atmosphärendruck gemessen würde, ein gröſseres Volumen und also auch ein gröſseres Gewicht Kohlensäure, aber

[1]) Wrede hat gefunden, dass das Kohlensäuregas nur bei Druckgröſsen, die $\frac{1}{3}$ Atmosphäre oder weniger betragen, genau dem Mariotte'schen Gesetz folgt, dass dagegen bei stärkerem Druck, und schon bei dem einer Atmosphäre (wie es auch bei anderen Gasen in der Nähe des Druckgrades, wobei sie sich zur Flüssigkeit verdichten, der Fall ist) seine Dichtigkeit in etwas gröſserem Verhältniss wächst als der Druck. Daraus folgt, dass die oben angeführte Thatsache, dass der Sauerstoff beim Uebergang in Kohlensäure sein Volumen nicht ändert, nur unter der Voraussetzung richtig ist, dass beide Gase bei dem Druck von $\frac{1}{8}$ Atmosphäre oder weniger gemessen werden, dass dagegen, wenn man sie bei einem stärkeren Druck misst, das Volum der Kohlensäure etwas kleiner ist, als das des Sauerstoffs. Das oben angegebene, von Wrede gefundene specif. Gewicht scheint nicht dasjenige zu seyn, welches die Kohlensäure bei 0^0 und dem Druck einer Atmosphäre wirklich besitzt, sondern eine Zahl, welche aus den bei geringerem Druck, wobei das Mariotte'sche Gesetz für die Kohlensäure noch gültig ist, angestellten Versuchen unter der Voraussetzung, dass die Kohlensäure bei Zunahme des Drucks bis auf eine Atmosphäre sich dem Mariotte'schen Gesetz entsprechend verhielte, berechnet wurde.

Volumen und Gewicht wachsen nicht proportional dem Druck, sondern in einem geringeren Verhältniss und bei Zunahme des Drucks immer weniger (vergl. d. Art. Absorption). Bei einem Druck von 7 Atmosphären absorbirt das Wasser, nach Couërbe, nur sein fünffaches Volum Kohlensäure von gewöhnlicher Spannung. Das mit Kohlensäure imprägnirte Wasser, Kohlensäure-Wasser, kohlensaures Wasser genannt, hat den erfrischenden, angenehm säuerlichen und stechenden Geruch der Kohlensäure und reagirt schwach sauer. Durch Kochen und unter der Luftpumpe, so wie durch Gefrieren, wobei die Kohlensäure sich anfangs in dem nicht erstarrten Theil ansammelt, wird die Kohlensäure daraus ausgetrieben. An freier Luft dunstet sie auch bei gewöhnlicher Temperatur daraus ab, so dass die Flüssigkeit zuletzt nicht mehr davon enthält, als gewöhnliches der Luft ausgesetztes Wasser. Flüssigkeiten, welche unter gröfserem Druck als dem einer Atmosphäre mit Kohlensäuregas gesättigt sind, können die ganze Menge desselben nur so lange zurückbehalten, als sie in einem Gefäfs eingeschlossen sind. Ist dasselbe nicht ganz mit der Flüssigkeit gefüllt, so entweicht ein Theil des Gases, bis über der Flüssigkeit eine Schicht von comprimirtem Kohlensäuregas vorhanden ist, welches durch seinen Druck den übrigen Theil am Entweichen verhindert. Wird die Flüssigkeit durch Oeffnen des Gefäfses dem einfachen Luftdruck ausgesetzt, so entweicht ein Theil des Gases unter heftigem Brausen und Schäumen und die Flüssigkeit behält, wenigstens nach einigem Stehen, nur noch ihr 1,06faches Volum Kohlensäuregas von gewöhnlicher Spannung in sich zurück. Bringt man feste, namentlich eckige Körper, z. B. Sand, Stücke von Zucker u. dergl. in die Flüssigkeit, so braust sie noch stärker und die Kohlensäure entweicht schneller; diese Körper scheinen dabei das absorbirte Gas zuerst anzuziehen und auf ihre Oberfläche zu verdichten, wo es sich in Blasen ansammelt, welche, wenn sie eine gewisse Gröfse erreicht haben, wegen ihres geringeren specif. Gewichts sich losmachen und in der Flüssigkeit aufsteigen. Flüssigkeiten dieser Art sind alle sogenannten moussirenden Getränke, nämlich gewisse Bier- und Weinsorten, z. B. der Champagner, in denen die Kohlensäure in Folge der Gährung in verschlossenen Flaschen sich so angesammelt hat, und die schon angeführten Mineralwässer. Theils zur Benutzung als erfrischendes Getränk, theils als Heilmittel, indem man die in den natürlichen Säuerlingen enthaltenen Salze hinzufügt, wird gegenwärtig moussirendes Kohlensäure-Wasser auch in grofsem Maafsstabe fabrikmäfsig dargestellt, worüber der Art. Mineralwässer näheren Aufschluss giebt. — Das Kohlensäuregas wird auch von anderen Flüssigkeiten mehr oder weniger absorbirt; Alkohol von 0,803 specif. Gewicht absorbirt davon sein 2,6faches, Aether sein 2,17faches Volum.

Die Kohlensäure ist eine der schwächsten Säuren. Von den meisten anderen Säuren, selbst solchen, die sehr schwach sind, z. B. schweflige Säure, wird sie aus ihren Verbindungen ausgetrieben. Indem sie dabei plötzlich Gasform annimmt und entweicht, reifst sie Theile der Flüssigkeit mit in die Höhe und lässt dieselbe aufschäumen, eine Erscheinung, die man das Aufbrausen, die Effervescenz nennt, und welche die kohlensauren Salze charakterisirt, obgleich sie eigentlich in allen Fällen eintritt, wo plötzlich eine grofse Menge irgend eines Gases aus einer Flüssigkeit frei wird. Trotz ihrer Schwäche als Säure wird die Kohlensäure von den stärkeren Basen dennoch mit

grofser Energie aufgenommen. Von Kalilösung, so wie von festem, etwas befeuchteten Kalihydrat wird das Kohlensäuregas rasch und unter starker Erwärmung vollständig absorbirt. Man benutzt dies als Mittel, die Kohlensäure, durch die Gewichtszunahme des Alkali, quantitativ zu bestimmen, und sie von anderen Gasarten zu scheiden. Auch von festem oder aufgelöstem Kalk- oder Barythydrat wird die Kohlensäure absorbirt. Während aber die Lösungen der Alkalien bei der Absorption der Kohlensäure klar bleiben, werden die Auflösungen der alkalischen Erden dadurch weifs getrübt, weil die kohlensauren Salze derselben in Wasser unlöslich sind. Man bedient sich dieser Eigenschaft, um die Kohlensäure zu erkennen, indem man das zu prüfende Gas mit Kalk- oder Barytwasser schüttelt. In einem Ueberschuss der Kohlensäure löst sich der Niederschlag wieder auf, durch Bildung von zweifach-kohlensaurem Kalk oder Baryt, die in Wasser löslich sind. Wird diese Flüssigkeit dann gekocht, oder lässt man sie an der Luft stehen, so kommt der Niederschlag wieder zum Vorschein, indem die Hälfte der Kohlensäure entweicht. Dieselbe Eigenschaft, lösliche, aber sehr leicht sich zersetzende zweifach-kohlensaure Salze zu bilden, besitzen auch Talkerde, Eisenoxydul und Manganoxydul etc. Die meisten Quellwässer und viele von den eigentlichen Mineralwässern enthalten solche Bicarbonate, hauptsächlich von Kalk, in geringeren Mengen aber auch von Talkerde, Eisenoxydul, Manganoxydul und zuweilen von Strontianerde aufgelöst, und haben dadurch die Eigenschaft, beim Stehen an der Luft und beim Erhitzen einen Absatz der einfach-kohlensauren Salze dieser Basen zu bilden (Absatz in den Wasserflaschen, Kesselstein etc.). Die sogenannten Eisen- oder Stahlwässer enthalten soviel zweifach-kohlensaures Eisenoxydul, dass sie einen starken tintenartigen Geschmack besitzen. Das Kohlensäurewasser ist im Stande, metallisches Eisen unter Wasserstoff-Entwickelung zu zweifach-kohlensaurem Eisenoxydul aufzulösen.

Die Kohlensäure ist eine sehr beständige, nicht leicht zersetzbare Verbindung. Im freien Zustande kann sie nur durch Kalium und Natrium in ihre Bestandtheile zerlegt werden. Erwärmt man eins von diesen Metallen in Kohlensäuregas, so verbrennt es auf Kosten des Sauerstoffs der Kohlensäure und scheidet schwarze Kohle ab, die nachher mit kohlensaurem Alkali gemengt ist. Die an Basen, z. B. an Kalk, gebundene Kohlensäure wird auch durch Phosphor und durch Bor zersetzt, wenn man diese Elemente bei Glühhitze auf das kohlensaure Salz wirken lässt; es entsteht dabei ein phosphorsaures oder borsaures Salz, und Kohle wird ausgeschieden, die beim Auflösen der Masse mittelst einer Säure zurückbleibt. — Leichter zersetzt sich die Kohlensäure in Sauerstoff und Kohlenoxydgas. Dies geschieht, wenn sie bei Glühhitze mit Wasserstoff, Eisen oder Zink in Berührung kommt; oder wenn sie durch glühende Kohle streicht, von welcher sie dabei 1 At. aufnimmt, so dass 2 At. Kohlenoxyd entstehen; oder wenn kohlensaure Salze, z. B. kohlensaurer Kalk oder Baryt, mit Kohle geglüht werden, wobei ebenfalls 2 At. Kohlenoxyd entstehen und die Basis frei wird; oder endlich, wenn man durch Kohlensäuregas elektrische Funken schlagen lässt, wobei aber nur ein gewisser Theil in Kohlenoxydgas und Sauerstoffgas zersetzt wird, weil der elektrische Funke auch wieder die Verbindung dieser beiden Gase zu Kohlensäure veranlasst.

Durch starkes Zusammendrücken und niedrige Temperatur lässt

sich das Kohlensäuregas zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichten. Um diese Verdichtung zu bewirken, nimmt man, nach Faraday, dem Entdecker dieser Eigenschaft, ein in einen stumpfen Winkel gebogenes Rohr von starkem Glas, bringt in den kürzeren und verschlossenen Schenkel englische Schwefelsäure, schiebt darüber etwas zusammengewickelte Platinfolie, füllt hierauf den längeren Schenkel mit Stücken von kohlensaurem Ammoniak, und schmilzt denselben dann an seinem Ende zu. Durch vorsichtiges Neigen der Röhre lässt man nun die Schwefelsäure in kleinen Antheilen — damit nicht in Folge einer zu starken Erwärmung eine Zerschmetterung der Röhre eintritt, gegen welche man sich überhaupt auf alle Fälle durch Handschuhe und eine mit starken Augengläsern versehene Gesichtsmaske schützen muss — zu dem Ammoniaksalz fliefsen, so dass die Kohlensäure daraus ausgetrieben wird. Wenn alle Säure mit dem Ammoniaksalz in Berührung gebracht ist, wird der kürzere Schenkel in eine Kältemischung gestellt, was zur Folge hat, dass das comprimirte Kohlensäuregas sich darin zu liquider Kohlensänre verdichtet. Durch Eintauchen des längeren Schenkels in warmes Wasser kann dieser Erfolg befördert werden. Die in dem kurzen Schenkel angesammelte Kohlensäure kann übrigens kaum zu weiteren Versuchen benutzt werden, da beim Oeffnen einer solchen Röhre dieselbe gewöhnlich mit heftiger Explosion zerschmettert wird. Thilorier hat später einen auf dasselbe Princip gegründeten Apparat construirt, in welchem die liquide Kohlensäure in grofsen Massen dargestellt werden kann. Derselbe besteht aus einem luftdicht verschliefsbaren starken, gusseisernen Cylinder, in welchen man zweifach kohlensaures Natron und Schwefelsäure bringt, und woraus man nach beendeter Zersetzung die stark comprimirte Kohlensäure in einen zweiten ähnlichen Apparat überdestillirt, wie S. 464 u. f. genauer beschrieben ist.

Nachdem Thilorier's Apparat und die damit erlangten grofsartigen Resultate bekannt geworden waren, drängte sich alsbald die Befürchtung auf, dass ein solcher Apparat von Gusseisen, bei der Sprödigkeit und oft ungleichmäfsigen Beschaffenheit dieses Materials, unter dem plötzlich eintretenden enormen Gasdruck zerspringen möchte, und Hare schlug deshalb vor, den Apparat aus Schmiedeeisen anzufertigen. Nicht lange nachher trat der vorausgesehene Fall wirklich ein; der erstere Cylinder wurde während des Hin- und Herschaukelns bei der zweiten Ladung mit furchtbarer Vehemenz aus einander gerissen und ein junger Chemiker, Osmin Hervey, verlor dabei das Leben. Der aus Schmiedeeisen verfertigte Apparat von Hare, nach Anderen von Johnston, dessen Anwendung unstreitig viel weniger gefährlich ist, hat die durch nachstehende Abbildungen[1]) (Fig. 14 u. 14a, s. folg. Seite) dargestellte Einrichtung. Eine Flasche *A* von Schmiedeeisen, von der Gröfse der Quecksilberflaschen, wird in der etwas weiten Mündung mit Schraubengängen versehen. In die Mündung schraubt man das oberhalb dickere und vierkantige Eisenstück *C*, mit Einfügung einer ringförmigen Bleiplatte *aa*, um ein vollkommenes Schliefsen zu bewirken. Dieses Eisenstück enthält in der oberen Hälfte eine cylindrische Höhlung, die sich unten konisch verjüngt und dann in einen engen Kanal übergeht, der in den inneren Raum der Flasche ausmündet. In die Höhlung schraubt man, mit Einfügung der Bleiplatte *ii*, das Eisenstück *e*, durch welches

[1]) Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie entlehnt.

die Schraube m hindurch geht, die an ihrem unteren Ende das Ventil v trägt. Soll der Apparat gebraucht werden, so bringt man in die

Fig. 14.

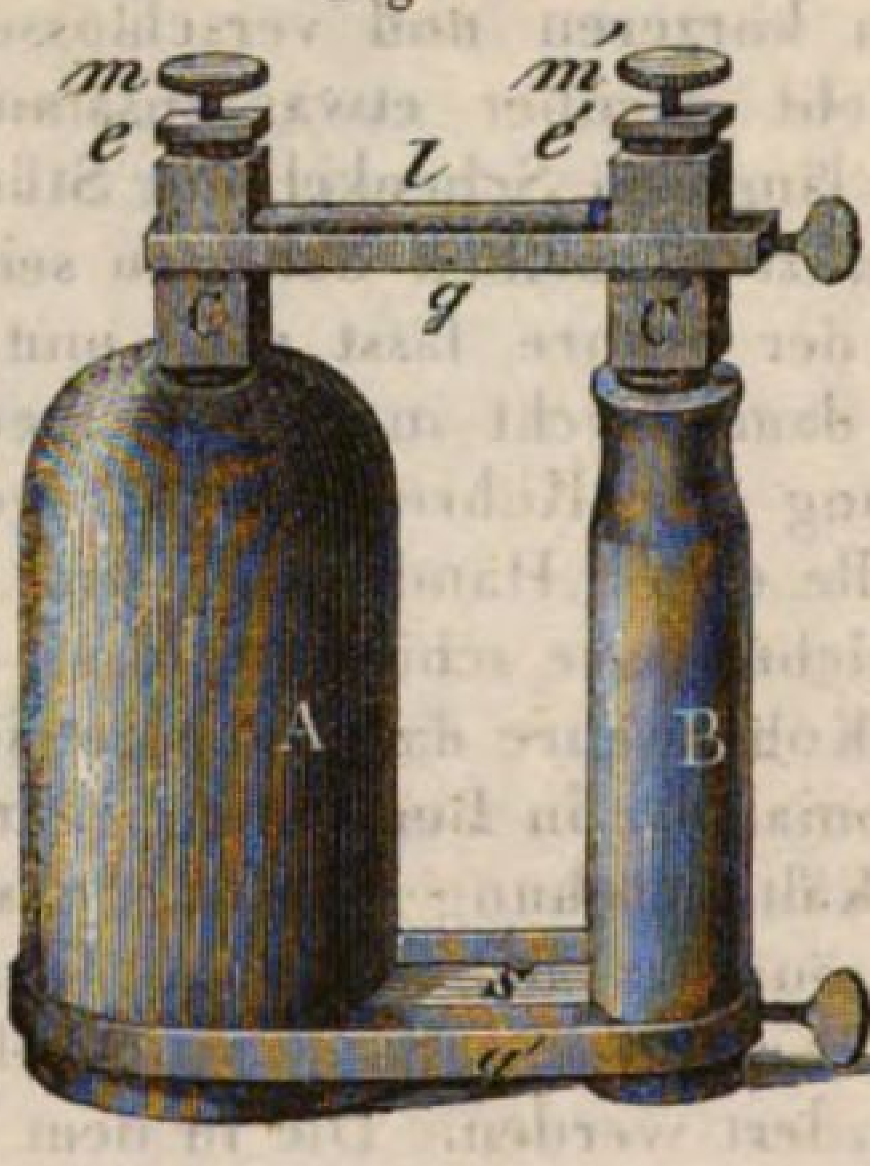
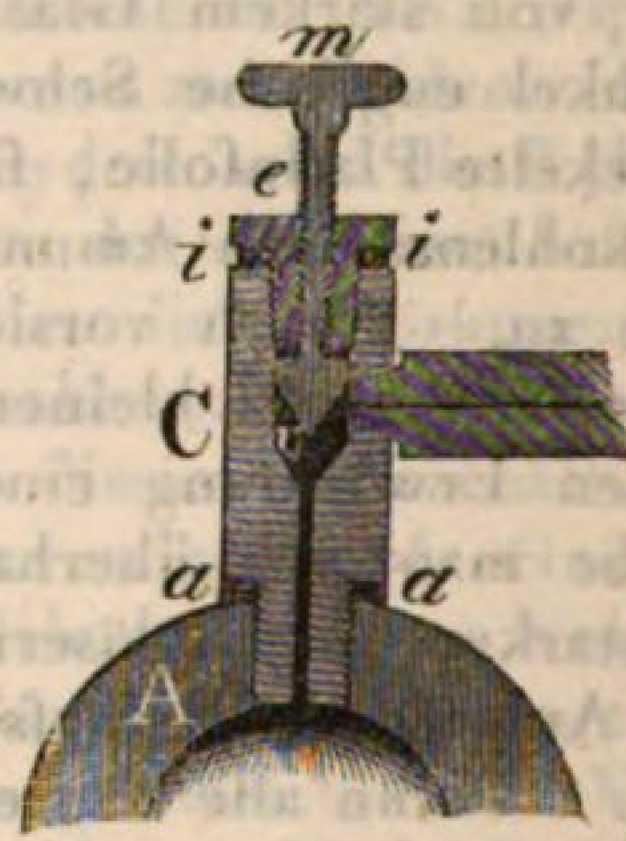


Fig. 14 a.



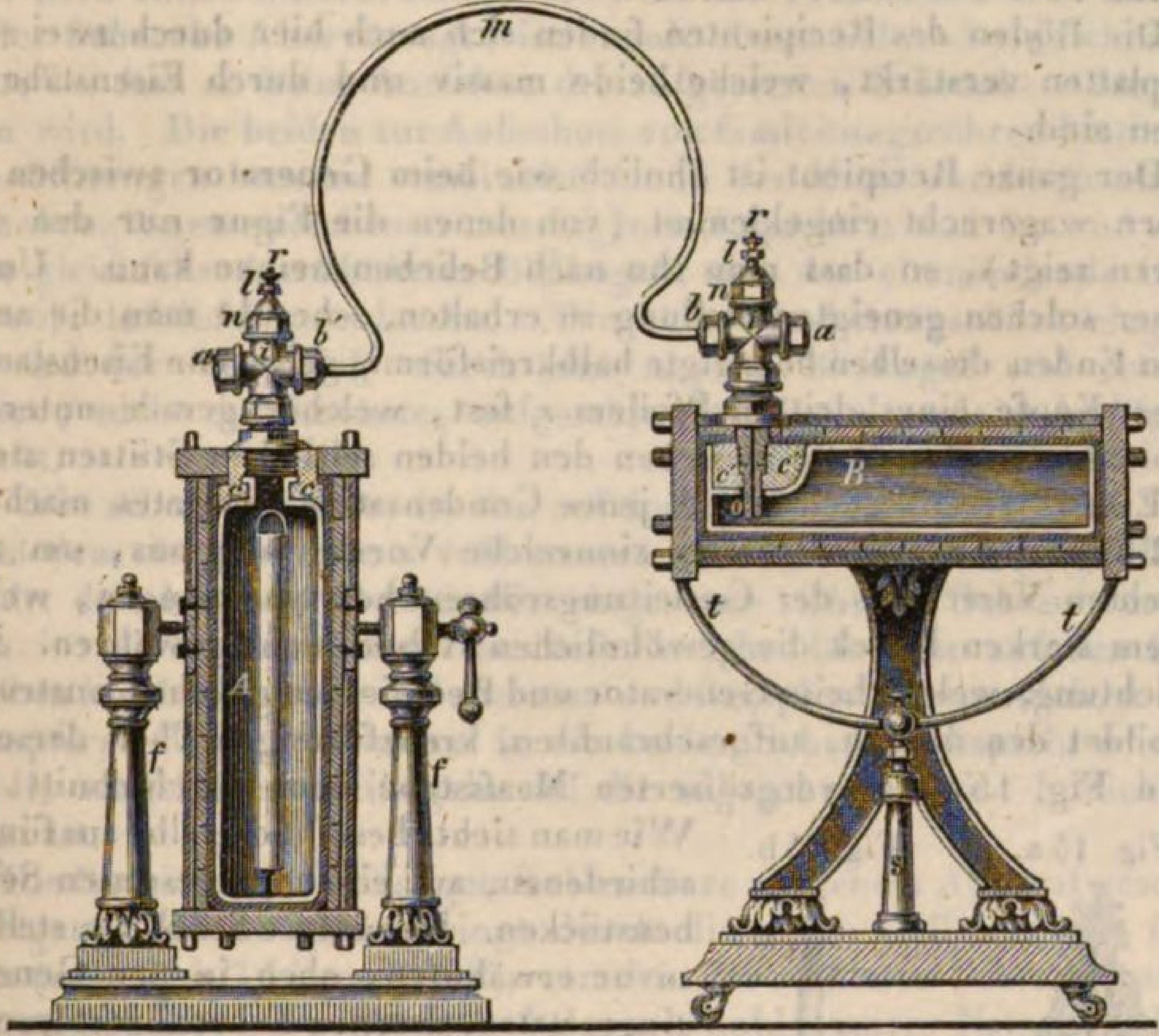
Flasche eine geeignete Menge (nach H a r e 2 Pfund) zweifach-kohlensaures Natron, stellt einen kleinen kupfernen Cylinder mit der nöthigen Menge Schwefelsäure hinein, schraubt das Eisenstück C auf und schliefst das Ventil durch Hinabdrehen der Schraube m. Die Flasche wird dann durch das Rohr l mit der kleineren, ebenfalls schmiedeeisernen Flasche B verbunden, welche ebenso wie A mit einem aufgeschraubten Eisenstück C und darin sich bewegenden Ventil versehen ist. Das Rohr l ist seitwärts in C' eingeschraubt, in C wird es dagegen blofs mit seinem konischen Ende eingesteckt. Durch die mit Schrauben versehenen Eisenbänder g und g' und das Querstück S werden die beiden Flaschen fest mit einander verbunden und in ihrer Lage erhalten. Nachdem der Apparat so zusammengestellt ist, wird er etwas geneigt, so dass die Schwefelsäure aus dem Kupfercylinder herausfliefst und die Kohlensäure aus dem Natronsalz frei macht. Hält man die Zersetzung für beendet, so werden die Ventile in C und C' geöffnet und die Flasche B mit einer Kältemischung umgeben, worauf die Kohlensäure sich darin verdichtet. Nach beendeter Verdichtung schliefst man das Ventil in C' und trennt die Flasche B von den übrigen Theilen des Apparats. Indem man sie nun umkehrt und das Ventil öffnet, kann man die liquide Kohlensäure durch l ausfliefsen lassen und zu beliebigen Versuchen verwenden.

Der T h i l o r i e r'sche Apparat selbst ist später von M a r e s k a[1]) und D o n n y modificirt und wesentlich verbessert worden dadurch, dass sie den gusseisernen Cylinder durch ein cylindrisches Gefäfs von Blei ersetzt haben, welches mit einem zweiten kupfernen und dann noch mit starken Bändern von Schmiedeeisen umgeben ist. Fig. 15 stellt den auf diese Weise abgeänderten Apparat im Durchschnitt dar, der in allen übrigen wesentlichen Theilen mit der von T h i l o r i e r ursprünglich angegebenen Construction völlig übereinstimmt. Das bleierne Gefäfs, welches den inneren hohlen Raum des Generators A umschliefst, hat die Form einer länglichen Flasche von etwa $1\frac{1}{2}$ Linien Dicke, 5 Zoll (12 cm.) inneren

[1]) Mém. cour. et mém. des Savants étrangers de l'Academie royale de Bruxelles. T. XVIII.

Durchmesser und 2 Fufs (58 cm.) Höhe, so dass es etwa 6 bis 7 Litre Wasser fasst. Der Hals desselben ist ohngefähr 2 Zoll (45 mm) weit, und mit einem Stück Messing *cc* umgeben, welches in der Mitte durch-

Fig. 15.



bohrt und mit Schraubengängen versehen ist, um die Schraube eines stählernen Stöpsels aufzunehmen. Die Fugen sind mit Hülfe eines Knallgasgebläses mit Blei verlöthet. Der umgebende Kupfercylinder muss sich dem Bleigefäfs überall genau anschliefsen. Wie man sieht, überragt derselbe den Bauch der Bleiflasche bis zur Höhe ihres Halses, wo er über das daselbst etwas schmäler werdende Messingstück übergreift. Die den Kupfercylinder umschliefsende, starke, dritte Lage besteht aus einer Reihe dicht an einander liegender, starker eiserner Bänder. Die beiden Böden sind aufserdem noch durch aufgelegte, dicke, über die eisernen Reifen hinausreichende Eisenplatten verstärkt, welche durch etwa 6 gleichförmig vertheilte, starke, schmiedeeiserne Stäbe unter einander fest verbunden werden. Die obere Eisenplatte ist in der Mitte so weit durchbohrt, dass sie die engere obere Hälfte des auf die Bleiflasche gesetzten Messingstücks eben hindurchlässt. *f* und *f* sind starke gusseiserne Träger, zwischen deren Spitzen der Generator schwebend so eingeklemmt wird, dass sein Schwerpunkt tief unter den Aufhängepunkten liegt.

Der Recipient *B* hat die nämliche Construction wie der Generator, mit dem Unterschiede, dass die innere Bleiflasche keinen Hals, sondern die aus der Figur leicht verständliche Form besitzt. Die Oeffnung des Recipienten befindet sich nämlich in der Längswand am einen Ende des Gefäfses und geht durch den ersten, hier doppelt so breiten eisernen Reifen, dann durch die Kupferwand und zuletzt durch ein starkes Messingstück *c' c'* hindurch, welches zwischen den hier ein wenig einwärts gebogenen Theil des Bleigefäfses und der kupfernen Hülle eingelegt ist. Dieses

Messingstück ist, wie bei dem Generator, mit einem Schraubengewinde versehen und zur Aufnahme eines in der Mitte durchbohrten eisernen Schraubenstöpsels bestimmt, an dessen unteren Theil eine kupferne Röhre *o* angelöthet ist, welche luftdicht durch die Bleiwand geht und bis nahe über den Boden reicht.

Die Böden des Recipienten finden sich auch hier durch zwei starke Eisenplatten verstärkt, welche beide massiv und durch Eisenstäbe verbunden sind.

Der ganze Recipient ist ähnlich wie beim Generator zwischen zwei Pfeilern wagerecht eingeklemmt (von denen die Figur nur den einen hinteren zeigt), so dass man ihn nach Belieben neigen kann. Um ihn in einer solchen geneigten Stellung zu erhalten, schraubt man die an den beiden Enden desselben befestigte halbkreisförmig gebogene Eisenstange *tt* in dem Kopfe eines dritten Pfeilers *s* fest, welcher gerade unter dem Recipienten in der Mitte zwischen den beiden seitlichen Stützen steht.

Einen wesentlichen Theil jenes Condensationsapparates macht die von Thilorier erdachte sehr sinnreiche Vorrichtung aus, um einen luftdichten Verschluss der Gasleitungsröhren hervorzubringen, welchen bei dem starken Druck die gewöhnlichen Hähne nicht gewähren. Diese Vorrichtung, welche beim Generator und Recipienten gleiche Construction hat, bildet den oberen, aufgeschraubten, kreuzförmigen Theil derselben, wovon Fig. 15a im vergröfserten Maafsstabe den Durchschnitt zeigt.

Fig. 15a.

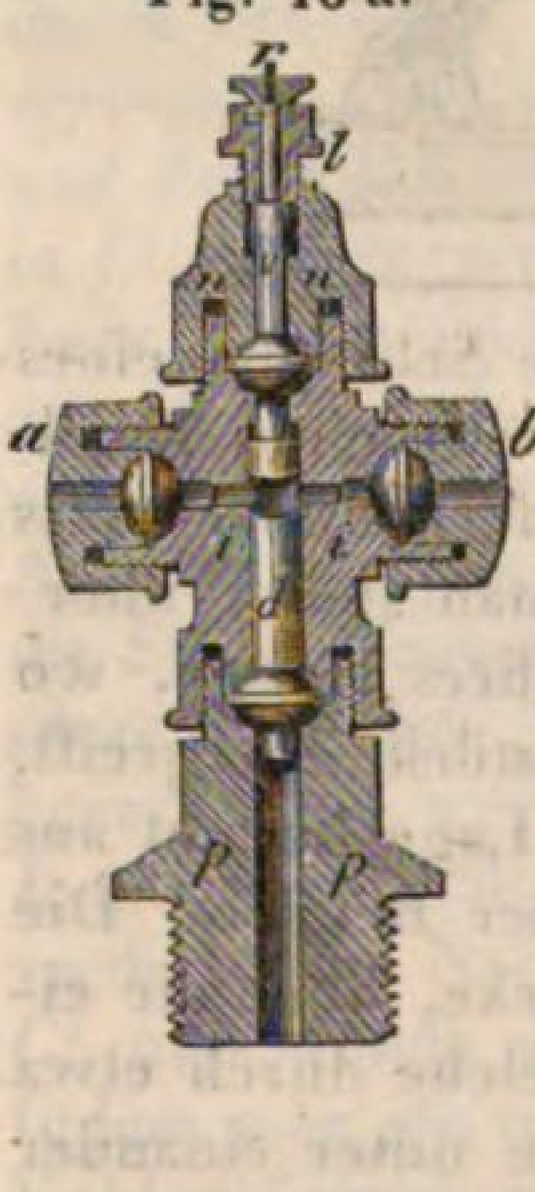


Fig. 15b.



Fig. 15c.



Wie man sieht, besteht dieselbe aus fünf verschiedenen, auf einander gesetzten Schraubenstücken. Das untere Stück *pp* stellt den zuvor erwähnten, oben in den Generator eingesetzten, eisernen Schraubenstöpsel dar, unter dessen seitlich übergreifenden Theil ein Bleiring liegt, welcher beim Anziehen der Schraube mittelst eines Schraubenschlüssels fest gegen das Messingstück am Generator gepresst wird, so dass hier kein Gas entweichen kann. Der stählerne Schraubenstöpsel ist der Länge nach vertical durchbohrt, und hat oben eine muldenförmige Vertiefung, in welcher eine ebenfalls durchbohrte, etwas plattgedrückte Bleikugel liegt. Durch diese Bleikugel geht der untere engere Theil eines hohlen stählernen Cylinders *d*, wovon Fig. 15c den Durchschnitt zeigt, welcher in dem zweiten, kreuzweis durchbohrten, messingenen Schraubenstück *ii* bis etwa in die Mitte reicht, und zuvor von unten eingeschoben ist. Durch Aufschrauben dieses messingenen Ventilbehälters, welcher unten ebenfalls eine muldenförmige Vertiefung hat, auf das erstere stählerne Schraubenstück wird die Bleikugel sowohl fest gegen den Stahlcylinder, wie auch nach auswärts in alle Fugen gepresst, und so leicht ein vollkommen luftdichter Verschluss erzeugt. Dem oben ein wenig concav sorgfältig ausgeschliffenen Stahlcylinder *d* gegenüber befindet sich ein zweiter mit drei Absätzen versehener massiver Stahlstab *v* (Fig. 15b), dessen untere convexe, polirte Fläche genau auf die concave des unteren Cylinders passt und damit das Ventil bildet. Dieser bewegliche Stahlstab geht zuerst durch eine Bleikugel in das hohle Schrauben-

stück *nn*, von da durch die in jenes eingreifende Schraube *l*, welche auf den mittleren Absatz fafst, und beim Anziehen den Stahlstab gegen den Stahlcylinder hinabprefst. Bei dieser Stellung ist dann begreiflicherWeise jede Communication des im Generator (oder Recipienten) comprimirten Gases nach aufsen unterbrochen. So weit der obere Theil des Stahlstabes aus der Schraube *l* hervorragt, ist er mit einem Schraubengewinde versehen, so dass er beim Anziehen der aufgesetzten Schraube *r* hinaufgezogen wird. Die beiden zur Aufnahme von Gasleitungsröhren bestimmten Seitenöffnungen werden vermittelst der in der Mitte durchbohrten, mit Schraubengängen versehenen messingenen Kapseln *a* und *b*, und eingelegter gleichfalls durchbohrter Bleikugeln um das einmündende Gasleitungsrohr luftdicht geschlossen. Wo keine Gasleitungsröhre eingesetzt ist, wird der Verschlufs durch eine massive Bleikugel und eine besondere, nicht durchbohrte, aufgeschraubte Kapsel, wie *a* in Fig. 15, bewirkt.

Wie schon erwähnt, ist das auf dem Recipienten befindliche Ventilsystem dem des Generators vollkommen gleich, mit dem einzigen Unterschiede, dass der in den Recipienten eingesetzte stählerne Schraubenstöpsel unten in ein kupfernes Rohr ausläuft, welches bis nahe auf den Boden desselben hinabreicht. Der Generator und Recipient communiciren durch das kupferne Rohr *m*, welches in die beiden Schraubenkapseln *b'* und *b* und die eingelegten Bleikugeln auf die angegebene Weise lufdicht eingesetzt ist.

Die Bereitung der flüssigen Kohlensäure mit jenem Apparat geschieht auf folgende Weise: Man bringt durch die obere Oeffnung des Generators (von 6 bis 7 Litres Inhalt), von dem der stählerne Schraubenstöpsel abgenommen ist, etwa $3\frac{1}{2}$ Pfund doppelt-kohlensaures Natron, 8 Pfund Wasser von 35° bis 40° C., und 2 Pfund concentrirte Schwefelsäure, letztere in einem besonders für diesen Zweck construirten, hohlen, kupfernen Gefäfs (Fig. 15d) mit der Vorsicht, dass nichts davon in die Schraubengänge gelangt, schraubt alsdann den stählernen Schraubenstöpsel auf, und endlich auf diesen den beschriebenen Ventilapparat fest. Die beiden Seitenöffnungen desselben sind durch messingene Kappen und eingelegte Bleikugeln geschlossen, und die Schraube *l* angezogen, so dass der obere massive Stahlstab gegen den unteren durchbohrten Stahlcylinder drückt und das Ventil geschlossen ist. Der Generator wird darauf in eine geneigte Lage gebracht, so dass die in dem kupfernen Gefäfs enthaltene Schwefelsäure langsam ausfliefst und dann in anfangs kürzere, später immer stärkere Schwingungen versetzt, um eine vollständige Mischung zu bewirken. Nach 10 Minuten ist die Zersetzung beendet. Um die nun im Generator zum gröfsten Theile in liquider Form enthaltene comprimirte Kohlensäure in den Recipienten überzufüllen, setzt man die beiden Enden der kupfernen Röhre *m* vermittelst der Schraubenkapseln *b* und *b'* und eingelegter durchbohrter Bleikugeln in die Hähne des Generators und Recipienten luftdicht ein, öffnet darauf durch Zurückdrehen der Schraube *l* und Anziehen der Schraube *r* zuerst das Ventil des Recipienten, und dann auf gleiche Weise das des Generators. Da die Temperatur der Flüssigkeit im Generator nicht unter 30°, die Spannkraft der comprimirten Kohlensäure daher etwa 75 Atmosphären beträgt, der Recipient aber die mittlere Temperatur von 15° C. hat, wobei die Spannkraft als Kohlensäuregases nicht

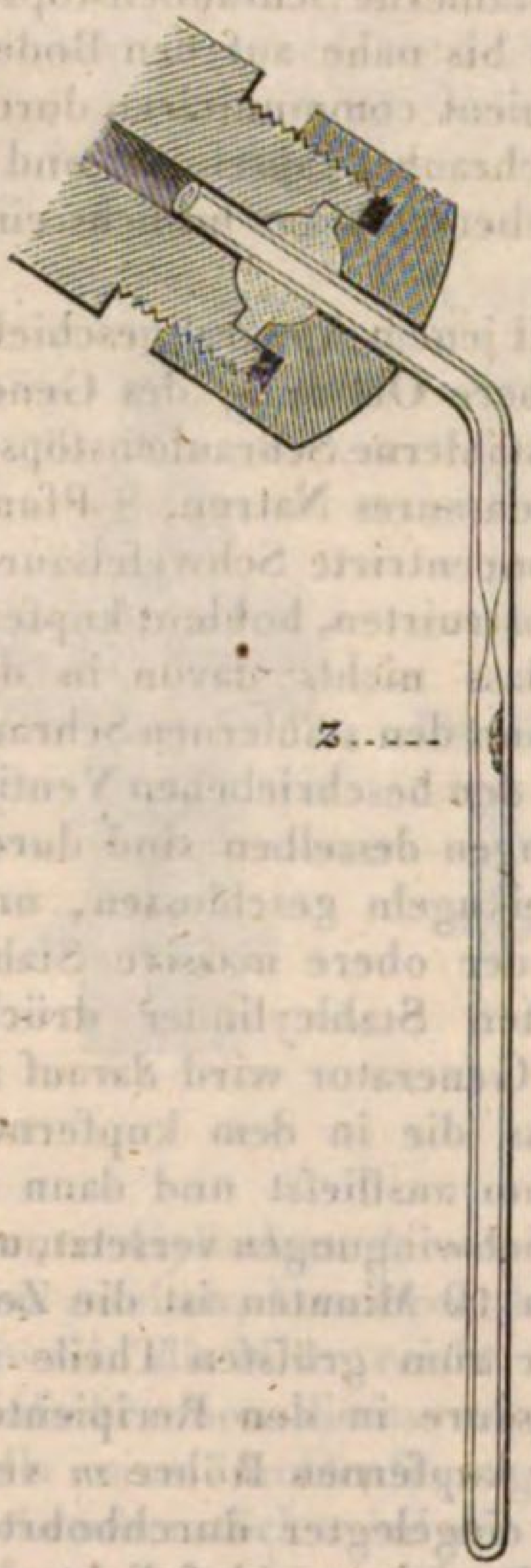
Fig. 15d.



über 50 Atmosphären hinausgeht, so muss die Destillation bei der Differenz von 75 — 50, also bei 25 Atmosphären Druck, sehr rasch von Statten gehen. Deshalb ist auch kaum mehr als 1 Minute erforderlich, um die Kohlensäure aus dem Generator in den Recipienten überdestilliren zu lassen. Das Ventil des letzteren wird darauf wieder verschlossen, und die Kappe b' behutsam losgeschroben, um das im Generator noch zurückgebliebene Kohlensäuregas entweichen zu lassen. Der Generator wird sogleich entleert, wieder mit einer neuen Mischung gefüllt und die zweite Portion Kohlensäure auf die nämliche Weise ebenfalls in den Recipienten überdestillirt. Man wiederholt diese Operation 5 — 6 mal, um im Recipienten etwa 2 Litre flüssige Kohlensäure anzuhäufen, welche dieselben bis zu zwei Drittel füllen.

Mareska und Donny halten die Verdichtung der Kohlensäure in dem von ihnen modificirten Thilorier'schen Apparat für gefahrlos[1]). Nach ihren Berechnungen müsste derselbe einem Drucke von circa 1200 Atmosphären widerstehen, während die darin comprimirte Kohlensäure in der Wirklichkeit nicht einmal einen Druck von 100 Atmosphären ausübt.

Fig. 15e.



Um mit der in dem Recipienten gesammelten liquiden Kohlensäure zu experimentiren, braucht man demselben nur eine, vorn abwärts geneigte Stellung zu geben, und das Ventil zu öffnen. Will man sie in Glasröhren überfüllen, und darin einschmelzen, so führt man, während der Recipient geneigt ist, am zweckmäfsigsten das obere offene Ende einer unten zugeschmolzenen, im stumpfen Winkel, wie Fig. 15e zeigt, gebogenen Barometerröhre durch den Schraubenkopf und die Bleikugel in den Ventilapparat, und prefst das Blei durch Anziehen des ersteren gegen die benachbarten Wände luftdicht fest. Die Barometerröhre ist unterhalb der Biegung ohngefähr 1 Zoll lang, durch Zusammenfallenlassen des Glases vor dem Löthrohr, stark verdickt und daselbst bis zur Stärke eines Haarröhrchens verengt. Wird alsdann das Ventil geöffnet und die Röhre von aufsen dadurch abgekühlt, dass man sie in mit Aether getränkte Baumwolle einhüllt, so füllt sie sich alsbald mit flüssiger Kohlensäure. Man nimmt darauf die Baumwolle weg und lässt durch gelindes Erwärmen einen Theil derselben wieder in den Recipienten zurückgehen. In diesem Zeitpunkte bringt man ein kleines Stückchen Wachs, welches zuvor in die Röhre ge-

[1]) Die Gefahr einer Explosion des Recipienten würde sich gewiss noch bedeutend vermindern, wenn man denselben vor der ersten Füllung evacuirte, und die bei der Bereitung der Kohlensäure im Generator jedesmal eingeschlossene Luft (etwa 1 Litre betragend) entweder vorher ebenfalls auspumpte, oder nachher durch momentanes Oeffnen des Ventils mit einem Theile der comprimirten Kohlensäure austriebe, ehe die Communication mit dem Recipienten hergestellt wird. D. Red.

bracht und bei z angeschmolzen war, zum Schmelzen. Von den Dämpfen der rasch überdestillirenden Kohlensäure fortgerissen, gelangt das flüssige Wachs augenblicklich in den dicht darüber liegenden verengten Theil der Röhre, und verstopft denselben so vollkommen, dass man nach Schliefsung des Ventils den Hahn öffnen, die Röhre herausnehmen oder dicht unter dem Messingkopf abschneiden und oberhalb der Verengung mit Hülfe des Löthrohrs abschmelzen kann.

Während in jenem Apparat die liquide Kohlensäure dadurch erzeugt wird, dass man in einem Gefäfs auf ein Mal eine viel gröfsere Menge Kohlensäure entwickelt, als darin im gasförmigen Zustande enthalten seyn kann, lässt sich die Condensation auch dadurch bewirken, dass man das Kohlensäuregas mittelst einer Druckpumpe nach und nach in grofser Menge in ein Gefäfs hineinpresst. Einen zweckmäfsigen Apparat dieser Art hat Natterer[1]) construirt. Derselbe besteht wesentlich aus drei Theilen, dem Apparat zur Erzeugung der Kohlensäure, einer Druckpumpe und dem Verdichtungsgefäfs.

Die Kohlensäure wird in einem, dem Döbereiner'schen Feuerzeug ähnlichen Apparat aus doppelt-kohlensaurem Natron durch Schwefelsäure entbunden. (Salzsäure und Salpetersäure lassen sich nicht anwenden, weil die Kohlensäure einen Theil dieser Säuren in Dampfform mitnimmt, und diese den eisernen Verdichtungsapparat angreifen). In einen ziemlich weiten Glascylinder wird eine Glasglocke umgestülpt, welche oben eine metallene Fassung besitzt, die in eine, im rechten Winkel gebogene, und mit einem Hahn versehene Röhre endigt. Unter die Glocke stellt man einen hölzernen Dreifufs, auf welchem das in grobe Leinwand eingeschlossene doppelt-kohlensaure Natron ruht. Die durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure freigemachte Kohlensäure entweicht bei geöffnetem Hahn durch die obere Röhre, mit welcher eine, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte, 3' lange Glasröhre in Verbindung steht, um sie von Wasser zu befreien, und wird durch einen elastischen Schlauch (von Gutta Percha, oder vulkanisirtem Kautschuk) in die Druckpumpe geleitet. Diese besteht aus dem Pumpenstiefel *l* (Fig. 15 f, s. folg. Seite), worin sich ein Kolben luftdicht bewegt, dessen Kolbenstange durch eine Stopfbüchse von der äufseren Luft abgesperrt ist. Durch eine Kurbel mit Schwungrad in Bewegung gesetzt, prefst der Kolben die seitlich eintretende Kohlensäure in das Verdichtungsgefäfs, wovon Fig. 15 g (s. folg. Seite) den Durchschnitt zeigt. Dasselbe ist aus Schmiedeeisen verfertigt und unten mit einem sich nach Innen öffnenden Ventil versehen.

Das Gewicht der eisernen Flasche wird vor dem Versuch bestimmt. Man schraubt dieselbe an den Pumpenstiefel fest, nachdem man in letzteren ein wenig reines Oel (Knochenfett) gegossen hat, so dass bei den höchsten Stand des Kolbens dasselbe den schädlichen Raum des Stiefels ausfüllt. Ist der Kohlensäureentwickelungsapparat durch das elastische Rohr mit dem Stiefel in Verbindung gebracht, so macht man 20—30 Umdrehungen der Kurbel, öffnet hierauf den Hahn des Recipienten, um die in ihm enthaltene Luft zu vertreiben, was man am besten nochmals wiederholt. Man schliefst endlich den Hahn und fährt nun fort zu pumpen, bis die Flasche sich zum grofsen Theil mit flüssiger Kohlensäure gefüllt hat, was nach 2 bis 3 Stunden geschehen ist. Man wiegt

[1]) Im Journ. f. pract. Chemie, Bd. XXXV, S. 169, ausführlich beschrieben.

hieraufdie Flasche und erfährt durch Vergleichung mit dem Gewichte

Fig. 15 f.



Fig. 15 g.



des leeren Gefäſses, die Menge der eingeschlossenen Kohlensäure. Dieselbe beträgt nach 3stündigem Pumpen gewöhnlich 25 bis 30 Loth. Es ist rathsam, die Flasche nur etwa zu zwei Drittel mit flüssiger Kohlensäure zu füllen, weil diese Flüssigkeit sich in der Wärme sehr stark ausdehnt. Die einmal mit Kohlensäure gefüllte Flasche wird am besten niemals vollständig entleert, so dass man bei den folgenden Füllungen sogleich anfangen kann, die Kohlensäure einzupumpen, ohne die atmosphärische Luft entfernen zu müssen.

Die flüssige Kohlensäure kann in diesem Apparat nicht gesehen werden. Dreht man die Flasche herum, so dass die Flüssigkeit über dem Hahn steht und öffnet diesen durch Aufschrauben, so dringt ein Strahl flüssiger Kohlensäure hervor, welcher in Folge der Wärmebindung durch die rasche Verdunstung sogleich in schneeartigen Flocken erstarrt.

Die liquide Kohlensäure ist farblos, klar und dünnflüssig wie Wasser. Von Wasser wird sie nur in geringer Menge aufgelöst, der nicht gelöste Theil schmimmt auf dem Wasser. Mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpenthinöl lässt sie sich dagegen nach allen Verhältnissen mischen. In Berührung mit Kalium entwickelt sie Kohlenoxydgas und es entsteht kohlensaures Kali. Sie bricht das Licht weniger als Wasser. Durch die Wärme erleidet sie eine beträchtliche Ausdehnung, die nach den Versuchen von Thilorier sogar stärker ist, als die der Gase. Nach Thilorier ist nämlich ihr specif. Gewicht bei $-20^0 = 0{,}90$, bei $0^0 = 0{,}83$, bei 30^0 dagegen nur $= 0{,}60$, wonach also 100 Vol. Kohlensäure von -20^0 beim Erwärmen bis $+30^0$

sich zu 150 Vol. ausdehnen würden. Nach **Mitchell** ist das specif. Gew. bei 0⁰ = 0,93, bei 6⁰,4 = 0,8825, bei 10⁰,6 = 0,8530, bei 20⁰,3 + 0,7385. Die liquide Kohlensäure kann nur flüssig bleiben, so lange sie entweder ein hinreichend festes Gefäfs ganz ausfüllt, oder über ihr eine Schicht von Kohlensäuregas steht, dessen Spannkraft dem Maximum der Spannkraft, welches das Kohlensäuregas (oder, wenn man will, Kohlensäuredampf) bei der vorhandenen Temperatur annehmen kann, gleich ist, gerade so wie z. B. das Wasser nur flüssig bleibt, wenn der darüber stehende, nicht wechselnde Gasraum mit Wasserdampf von der der vorhandenen Temperatur entsprechenden Spannkraft gefüllt ist. Wird der auf die Oberfläche wirkende Gasdruck verringert, indem man entweder den Raum des Gefäfses vergröfsert, oder den das Gas enthaltenden Theil desselben abkühlt, so geräth die Kohlensäure ins Sieden und verdampft, bis der Raum über ihr sich wieder mit Kohlensäuregas von der nöthigen Spannung gefüllt hat. Wird das Gefäfs an der Luft geöffnet, wodurch der Raum gewissermaafsen unendlich grofs wird, so geschieht das Verdunsten mit grofser Schnelligkeit, und die Kohlensäure würde in noch viel kürzerer Zeit sich wieder gänzlich in Dampf verwandeln, wenn nicht beim Verdunsten ein grofses Quantum Wärme gebunden würde, oder wenn dieses der Umgebung schneller entzogen werden könnte. Das Maximum der Spannkraft, welches das Kohlensäuregas annehmen kann, ohne flüssig zu werden, ist nach **Thilorier** bei — 20⁰ = 26, bei 0⁰ = 36, bei + 30⁰ = 73 Atmosphären. Das Gas, welches bei 0⁰ über der tropfbaren Säure steht, würde, nach **Thilorier**, durch Zusammenpressen verdichtet, $\frac{1}{12}$ und das bei 30⁰ darüber stehende $\frac{1}{3}$ (?) seines Volumens flüssige Kohlensäure von 0⁰ geben. Die Maxima der Expansivkraft der Kohlensäure sind

nach Faraday: Bei Graden nach Cels.	Expansivkraft in Atmosphären.	nach Mareska und Donny: bei Graden nach Cels.	Expansivkraft in Atmosphären.
0,00⁰	38,50	— 20⁰	23,65
— 5,00⁰	33,15	— 15⁰	25,3
— 9,44⁰	29,09	— 10⁰	27,5
— 12,22⁰	26,82	— 0⁰	36
— 15,00⁰	24,75	+ 6,3⁰	42
— 20,00⁰	21,48	+ 10⁰	46
— 26,11⁰	17,80	+ 15,5⁰	52
— 30,55⁰	15,45	+ 19⁰	57
— 36,66⁰	12,50	+ 23,5⁰	63
— 48,84⁰	7,70	+ 27⁰	68
— 59,44⁰	4,60	+ 30,75⁰	74
— 63,90⁰	3,60	+ 34,5⁰	80
— 70,55⁰	2,28		
— 77,22⁰	1,36		
— 99,44⁰	1,14		

Thilorier war die Entdeckung vorbehalten, dass die Kohlensäure auch starr werden kann. Es geschieht dies durch die enorme Kälte oder vielmehr Wärmebindung, welche beim Verdunsten der liquiden Kohlensäure eintritt. Hält man die Kugel eines Weingeistthermometers in einen Strahl von liquider Kohlensäure, so zeigt dasselbe, nach **Thilorier**, — 90⁰. Lässt man aus einer mit einem Messinghahn ver-

sehenen Glasröhre, welche liquide Kohlensäure enthält, dieselbe durch Oeffnung des Hahns austreten, so bleibt, nach Mitchell, etwa $^1/_8$ der ganzen Kohlensäure im erstarrten Zustande in der Röhre zurück, und zeigt im Moment des Erstarrens die Temperatur von — 93°. Um starre Kohlensäure zu erhalten, lässt man die liquide Säure in einem feinen Strahl in eine trockene Flasche oder in ein anderes Gefäfs ausströmen. Natterer empfiehlt dazu einen aus zwei messingenen Cylindern bestehenden Apparat, Fig. 15 h, welche an dem einen Ende zusammengesteckt, und durch Umdrehen an einander befestigt werden können; an dem anderen Ende sind beide durch eine Wölbung, welche mit feinen Löchern versehen ist, geschlossen. Eine Röhre *d* (Fig. 15 i) führt

Fig. 15 h.

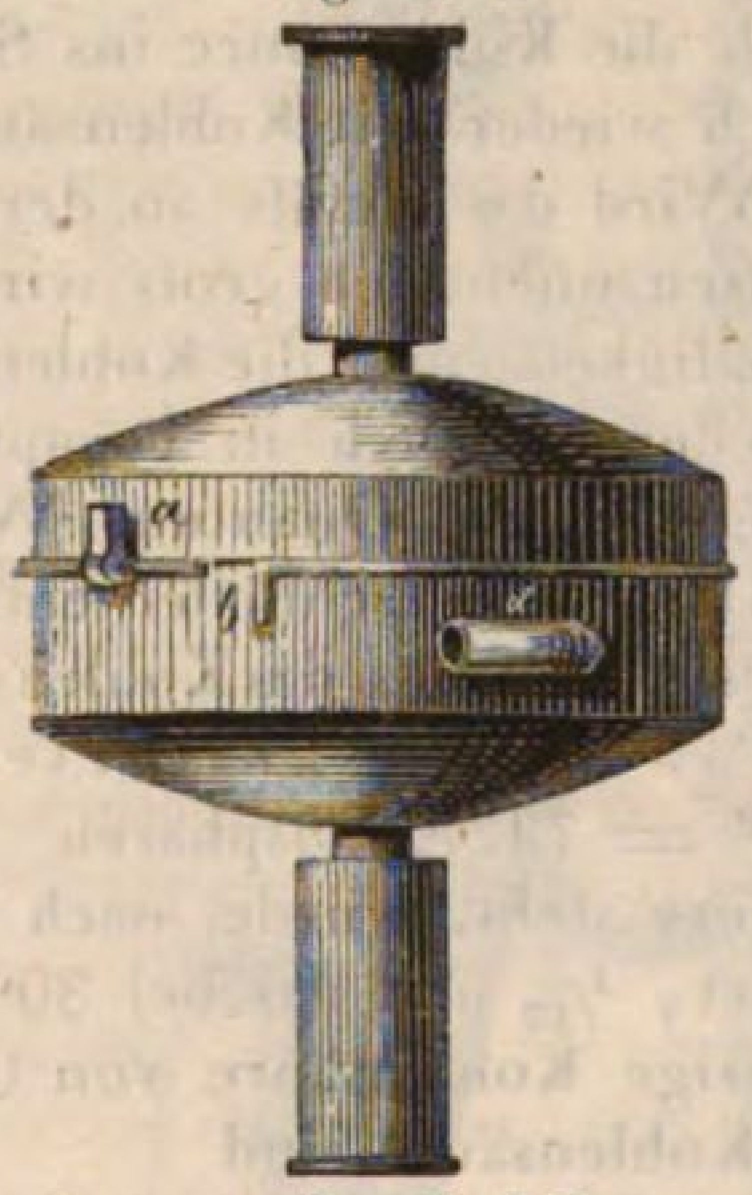
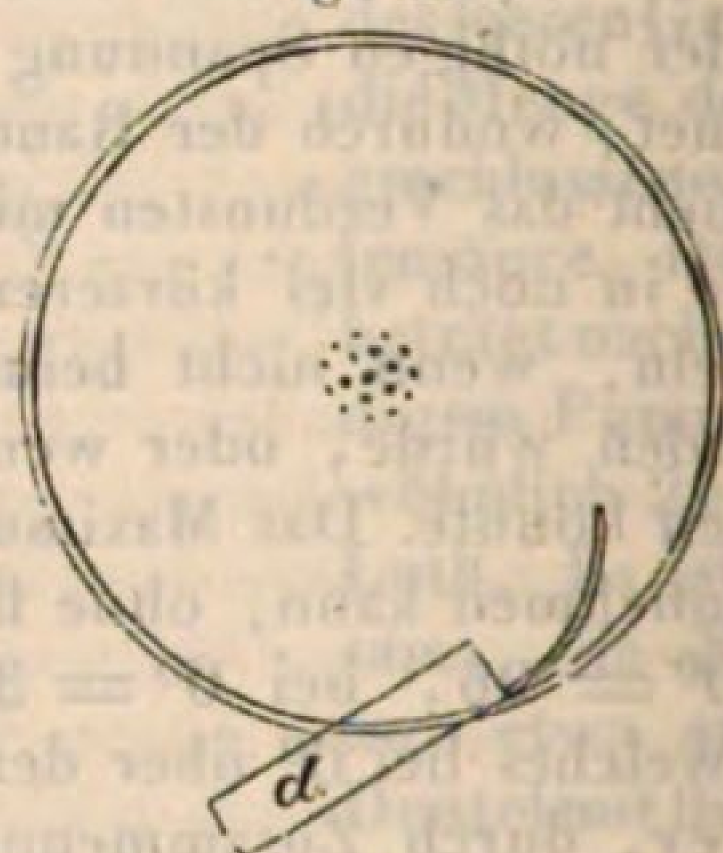


Fig. 15 i.



in das Innere des Behälters, in diese wird das Ausströmungsröhrchen der mit Kohlensäure gefüllten und umgekehrten Flasche gesteckt, und durch Umdrehen der Schraube ein Strahl flüssiger Kohlensäure in den Behälter geleitet, wo ein Theil rasch verdampft und durch die feineren Löcher in den Handhaben entweicht, während die fest gewordene Kohlensäure in dem Behälter zurückbleibt und nach dem Oeffnen desselben herausgenommen und verwendet werden kann. Es ist hierbei vortheilhaft, den Strahl der flüssigen Kohlensäure möglichst langsam eintreten zu lassen, indem dadurch weit mehr feste Kohlensäure erhalten wird, als bei zu raschem Ausströmen.

Die feste Kohlensäure ist sehr locker und lässt sich leicht bis auf die Hälfte zusammendrücken, in welchem Zustande sie wie zusammengeballter Schnee aussieht. Sie verflüchtigt sich weit weniger rasch als die liquide Säure, sowohl weil sie sehr kalt ist, als auch weil sie aufser der Verdunstungswärme noch die Wärme aufnehmen muss, welche zum Uebergang in den flüssigen Zustand nöthig ist. Nach Mitchell erfordern 346 Gran starrer Kohlensäure im zusammengedrückten Zustande bei 25° eine Zeit von $3^1/_2$ Stunden, um vollständig zu verdunsten, und wenn man sie zur Erschwerung des Luftstroms in Baumwolle legt, dauert die Verdunstung noch länger. Im nicht zusammengedrückten Zustande verdunstet sie rascher. Berührt man sie auf einer glatten Fläche mit dem Finger, so gleitet sie schnell fort, wie von einem Winde getragen. Bringt man etwas starre Kohlensäure mit der Haut in Berührung, so entsteht eine weifse Blase und nachher eine Wunde, ganz so, als ob man sich verbrannt hätte. Der Schmelzpunkt der Kohlensäure liegt, nach Mitchell,

bei — 65°. Nach Faraday schmilzt sie bei — 56 bis — 57°. Die Kälte, welche bei der Verdunstung der starren Kohlensäure entsteht, ist aufserordentlich grofs, aber die Angaben über die dabei eintretende Temperatur sind abweichend, was wohl hauptsächlich in der Unsicherheit der Bestimmungsmittel für so niedrige Temperaturen seinen Grund hat. Thilorier schätzt sie auf — 95° bis — 98°, Mitchell fand sie bei einer Lufttemperatur von 30° = — 89° und im luftleeren Raum = — 97⅓°. Pouillet fand sie durch thermoelektrische Mittel und durch Luftthermometer mit ziemlich übereinstimmenden Resultaten = 78°,9. Jedenfalls folgt hieraus, dass der Siedepunkt der Kohlensäure, wenn man darunter die Temperatur verstehen will, bei welcher ihr gesättigter Dampf die Spannkraft einer Atmosphäre hat, weit unter ihrem Schmelzpunkt liegt, da der Temperatur von — 99°,44 nach Faraday noch die Spannkraft von 1,14 Atmosphären entspricht, also der Siedepunkt noch tiefer liegen muss. Eine breiförmige Mischung der Kohlensäure mit Aether giebt, nach Thilorier's Entdeckung, durch ihre Verdunstung eine nicht viel niedrigere Temperatur, als die starre Kohlensäure für sich, während doch die Verdunstung langsamer ist. Eine solche Mischung bildet daher das beste Mittel zur Hervorbringung sehr niedriger Temperaturgrade. Durch sie ist es Mitchell auch gelungen, die Kohlensäure durch äufsere Abkühlung zum Erstarren zu bringen, indem er eine Glasröhre, welche die liquide Säure enthielt, mit dieser Mischung umgab. Der erstarrte Theil sank dabei, so lange noch Flüssigkeit vorhanden war, in dieser zu Boden, und zuletzt erstarrte das Ganze zu einer dichten, durchaus nicht krystallinischen Masse, die weifs und undurchsichtig war. Faraday fand dagegen, dass die Kohlensäure, wenn man sie auf diese Art zum Erstarren bringt, vollkommen durchsichtig und eisähnlich wird. *Schn.*

Kohlensaure Salze, Carbonate, *Carbonates*. Die Kohlensäure bildet mit den Basen eine lange Reihe von Salzen, von denen viele wegen ihrer häufigen Benutzung zu chemischen und technischen Zwecken, manche auch wegen ihres verbreiteten Vorkommens in der Natur zu den wichtigsten Körpern gehören. Die Kohlensäure, obschon eine der schwächsten Säuren, hat zu den Basen im Allgemeinen grofse Verwandtschaft, deren Stärke übrigens sehr von der Stärke der basischen Eigenschaft derselben abhängig ist. Die stärksten Basen, die Alkalien und die alkalischen Erden, absorbiren die freie Kohlensäure mit grofser Energie und unter Erwärmung und verwandeln sich dadurch vollständig in kohlensaure Salze. Die schwächeren Basen, wie die Erden und die Oxyde der Schwermetalle, absorbiren die Kohlensäure nur langsam und unvollständig, und manche von ihnen im wasserfreien Zustande gar nicht, während sie, als Hydrate und im feuchten Zustande der Kohlensäure dargeboten, dieselbe allmälig aufnehmen. Die Gegenwart von Wasser ist übrigens auch bei den starken Basen zur Verbindung mit Kohlensäure nöthig. Ganz wasserfreier Kalk in trockenes Kohlensäuregas gebracht, absorbirt dasselbe so gut wie gar nicht; Kalihydrat, welches blofs das eine Atom Hydratwasser enthält, absorbirt die Kohlensäure langsam, bis es sich mit einer Schicht von kohlensaurem Kali überzogen hat, die dann das Innere vor der Verbindung mit Kohlensäure schützt. Die Kohlensäure scheint von dem Wasser absorbirt und erst durch Vermittelung desselben recht mit der Basis in Berührung gebracht zu werden. Beim Kalk kann die

Ursache seines Verhaltens auch noch darin liegen, dass er in eine Verbindung von kohlensaurem Kalk mit Kalkhydrat überzugehen strebt. Die schwächeren Basen, deren kohlensaure Salze in Wasser unlöslich sind, lassen sich am besten auf die Art vollkommen in kohlensaure Salze verwandeln, dass man ein Salz derselben im aufgelösten Zustande mit den kohlensauren Salzen der Alkalien in Berührung bringt, wobei das Alkali sich der Säure des Salzes bemächtigt, und die Basis mit der Kohlensäure im Moment des Freiwerdens zusammentritt und einen Niederschlag bildet. Die meisten der schwächeren Basen, Talkerde, Kupferoxyd, Zinkoxyd u. a., können auch auf diese Art nicht in mit Kohlensäure gesättigte Verbindungen übergeführt werden, sondern verbinden sich nur zum Theil mit Kohlensäure, während der andere Theil mit Wasser in Verbindung tritt, so dass eine Verbindung von kohlensaurem Salze mit dem Hydrat der Basis entsteht, die dann aber in den meisten Fällen durch fernere Einwirkung von Kohlensäure in die gesättigte Verbindung umgewandelt werden kann. Die schwächsten Basen, wie Thonerde, Eisenoxyd, Zinnoxyd, verbinden sich fast gar nicht mit Kohlensäure, sondern fallen als reine Hydrate nieder oder nehmen nur geringe Mengen von Kohlensäure auf. Aufser durch Verbindung der Kohlensäure mit dem bereits vorhandenen Oxyd können bei den wasserzersetzenden Metallen auch auf die Weise kohlensaure Salze entstehen, dass man die in Wasser aufgelöste Kohlensäure mit dem Metall in Berührung bringt, wobei Wasserstoff frei wird.

Wegen der Schwäche der Kohlensäure und ihrer Flüchtigkeit werden die meisten kohlensauren Salze durch Glühen zersetzt und die Kohlensäure ausgetrieben. Die schweren Metalloxyde verlieren ihre Kohlensäure im Allgemeinen schon bei schwacher Glühhitze; diejenigen von ihnen, welche mit gröfserer Verwandtschaft begabt sind, so wie die Erden (Talkerde, Yttererde etc.), erfordern dazu schon stärkeres, der Kalk starkes Glühen und der Baryt verliert die Kohlensäure nur im heftigen Gebläsefeuer. Von den Alkalien wird sie durch Glühen gar nicht abgeschieden, sondern die kohlensauren Alkalien verdampfen in starker Glühhitze, ohne sich zu zersetzen. Die Verwandtschaft der Basis zum Wasser reicht aber auch hier schon hin, die Zersetzung möglich zu machen; beim Glühen in Wasserdampf verlieren auch die Alkalien, wenn auch nur langsam und unvollständig, ihre Kohlensäure und gehen in Hydrate über. Beim Glühen mit Kohle entwickeln die kohlensauren Alkalien und Erden Kohlenoxydgas, indem die Kohlensäure 1 At. Kohle aufnimmt und die Basis frei wird. Durch andere Säuren, selbst sehr schwache, wie schweflige Säure, oder bei Glühhitze durch Kieselsäure, werden alle kohlensauren Salze zersetzt; die Kohlensäure nimmt dabei Gasform an und entweicht, wodurch ein Aufschäumen oder das sogenannte Aufbrausen bewirkt wird.

Die Mehrzahl der kohlensauren Salze ist so zusammengesetzt, dass die Säure doppelt so viel Sauerstoff enthält, wie die Basis, und diese werden im stöchiometrischen Sinn als neutral angesehen. Die stöchiometrisch neutralen Salze der Alkalien sind farblos, krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, von alkalischem Geschmack und stark alkalischer Reaction. Die entsprechenden Salze der alkalischen und eigentlichen Erden und der schweren Metalloxyde sind unlöslich oder doch sehr wenig löslich in Wasser und scheiden sich daher als Niederschläge ab, wenn man die aufgelösten Salze dieser Basen mit

kohlensaurem Alkali vermischt. Diese Niederschläge sind nur bei denjenigen Basen, welche gewöhnlich gefärbte Salze bilden, farbig, bei den übrigen farblos. In den meisten Fällen bestehen sie, wie angeführt, aus einer Verbindung des neutralen kohlensauren Salzes mit dem Hydrat der Basis, und manche Basen bilden mehrere, verschieden zusammengesetzte Verbindungen dieser Art, die oft aufserdem noch Wasser enthalten. Die kohlensauren Salze der Erden und Metalloxyde bilden in manchen Fällen mit denen der Alkalien Doppelsalze, die sich theils ohne Zersetzung in Wasser lösen, theils durch dasselbe zersetzt werden, schlagen auch oft kohlensaures Alkali in geringerer Menge in unlöslicher Verbindung mit sich nieder. Aufser den neutralen Salzen giebt es von vielen Basen auch saure Salze, die dann gewöhnlich doppelt so viel Kohlensäure enthalten (zweifach-kohlensaure Salze oder Bicarbonate). Diese sind bei den Alkalien auch im festen Zustande bekannt, krystallisirbar, weniger leicht löslich in Wasser als die neutralen Salze, von neutraler oder nur schwach alkalischer Reaction, in der Wärme leicht die Hälfte der Kohlensäure verlierend. Die sauren Salze der Erden und der Metalloxyde, soweit diese solche Salze bilden, sind ebenfalls in Wasser löslich, jedoch meist nur wenig, und sämmtlich nur im aufgelösten Zustande bekannt, indem sie beim Verdunsten dieser Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur in entweichende Kohlensäure und unlösliches einfach-kohlensaures Salz sich zersetzen. Die Kohlensäure bildet auch basische Salze, wenn man die Niederschläge, die vorhin als Verbindungen von neutralen kohlensauren Salzen mit dem Hydrat der Basis bezeichnet wurden, als solche ansehen will; diese basischen Salze sind dann aber stets wasserhaltig, da das Wasser, wenigstens ein Theil desselben, daraus in der Regel nicht ausgetrieben wird, ohne dass auch die Kohlensäure entweicht.

Die kohlensauren Salze sind leicht als solche zu erkennen. Man benutzt dazu aufser der Betrachtung ihres Verhaltens im Allgemeinen vorzüglich ihre Eigenschaft, mit Säuren aufzubrausen. Die zu prüfende Substanz wird mit irgend einer stärkeren Säure vermischt, wobei man beobachtet, ob ein Aufbrausen stattfindet. Am besten eignen sich dazu in den meisten Fällen Salzsäure oder Salpetersäure, weil die Schwefelsäure mit mehreren Basen unlösliche oder schwer lösliche Salze bildet und dann die Zersetzung weniger vollständig bewirkt. Einige als Mineralien vorkommende Salze, wie Magnesit, Dolomit und Spatheisenstein, zeigen nur dann eine lebhafte Kohlensäure-Entwickelung, wenn sie im gepulverten Zustande mit der Säure erwärmt werden. Die Säure oder die zu prüfende Substanz darf nicht in vielem Wasser gelöst seyn, weil bei geringer Menge der Kohlensäure dieselbe dann nach dem Freiwerden in dem Wasser absorbirt bleiben kann, so dass kein Aufbrausen entsteht. Hat man daher in einer verdünnten Lösung ein kohlensaures Alkali zu suchen, so muss dieselbe vor dem Zusatz der Säure erst bis zu einem angemessenen Grade durch Abdampfen concentrirt werden. Andererseits ist es gut, eine trockene pulverförmige Substanz vor dem Zusatz der Säure erst gleichförmig mit etwas Wasser zu mischen und dadurch die eingeschlossene Luft zu verdrängen, welche sonst von der Säure verdrängt wird und dann für Kohlensäure gehalten werden könnte. Aus ähnlichem Grunde darf man auch nicht concentrirte Schwefelsäure anwenden, weil diese sich mit der Flüssigkeit erhitzt, und dann Blasen von Wasserdampf oder absorbirter Luft entstehen können. Ferner ist zu beachten,

dass, wenn man zu einem aufgelösten kohlensauren Alkali nur eine geringe Menge Säure setzt, so dass nur ein Theil des Salzes dadurch zersetzt werden kann, oft kein oder nur ein schwaches Aufbrausen entsteht, wenn auch viel Kohlensäure zugegen ist. Dabei tritt nämlich die aus einem Theil des Salzes ausgetriebene Kohlensäure mit dem unzersetzt gebliebenen Theil in Verbindung und bildet damit zweifach-kohlensaures Salz, welches aber durch mehr Säure zersetzt wird. Man muss daher der Probeflüssigkeit sogleich einen Ueberschuss der Säure zusetzen, oder am besten dieselbe in die Säure giefsen, während man letztere umschüttelt. Wenn ein Aufbrausen entsteht, so ist dies eigentlich noch kein Beweis für Kohlensäure, weil jedes andere Gas bei seinem Entweichen dieselbe Erscheinung hervorbringt. Unter den Umständen, bei denen der Versuch angestellt wird, können aber manche andere Gasarten gar nicht auftreten, und die, welche dabei auftreten können, wie z. B. schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Stickoxydgas oder salpetrige Säure, Salzsäure etc., besitzen einen starken Geruch oder sind gefärbt, während die Kohlensäure nur einen schwach säuerlichen, bei nicht ganz geringen Mengen bemerkbaren Geruch besitzt. Aufserdem sind für die Gegenwart der Kohlensäure oft schon andere Indicien vorhanden, so dass die Erscheinung des Aufbrausens allein als bestätigender Beweis genügend ist. Ist dies nicht der Fall, so muss das durch die Säure entwickelte Gas noch einem besonderen Versuch unterworfen werden. Man leitet es dann in klares Baryt- oder Kalkwasser oder auch in eine klare Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd; ist das Gas Kohlensäure, so entstehen in diesen Flüssigkeiten weifse Niederschläge von kohlensaurem Baryt, Kalk oder Bleioxyd, von denen die ersteren beiden sich, wenn man das Gas anhaltend hindurch leitet und die Baryt- oder Kalklösung nicht zu concentrirt war, wieder auflösen, indem Bicarbonate entstehen, die, wenn man die Flüssigkeit dann erhitzt, sich wieder zersetzen und den ursprünglichen Niederschlag wieder zum Vorschein kommen lassen. Statt Baryt- oder Kalkwasser kann man auch eine klare Mischung von einem aufgelösten Baryt- oder Kalksalz mit Ammoniak nehmen, aus welcher durch Kohlensäure ebenfalls kohlensaurer Baryt oder Kalk niedergeschlagen wird, indem erst kohlensaures Ammoniak entsteht, welches sich dann mit dem Salz zersetzt. Bei allen diesen Flüssigkeiten ist zu beachten, dass sie auch durch längere Einwirkung der Luft (durch die Kohlensäure derselben) getrübt werden. Aufserdem ist darauf zu sehen, dass bei der Entwickelung des Gases nicht Theile der dazu dienenden Säure mit übergerissen, oder Dämpfe derselben (z. B. bei Anwendung von Salzsäure) mit fortgeführt werden, weil diese die durch die Kohlensäure hervorgebrachten Niederschläge auflösen oder ihre Bildung verhindern könnten. Wenn aufser der Kohlensäure noch andere Gase entwickelt werden, so können diese auch die Niederschläge auflösen, oder (z. B. schweflige Säure) auch selbst einen Niederschlag geben. Das Verfahren ist daher in diesem Fall nicht ohne Weiteres anwendbar, sondern man muss die Kohlensäure dann von den übrigen Stoffen zu scheiden suchen, worüber sich in dem Art. Kohlensäure, Bestimmung und Scheidung derselben, das Nähere findet. Hat man ein Alkali, z. B. Kalilauge oder Ammoniak, auf Kohlensäure zu untersuchen, die nur in sehr geringer Menge darin enthalten ist, so kann man es, statt mit Säure zu übersättigen, besser auf die Weise prüfen, dass man die Lösung mit Kalkwasser vermischt,

in welchem dann, wenn Kohlensäure zugegen ist, ein Niederschlag entsteht. Barytwasser ist dazu nicht so gut, weil eine Spur vorhandener Schwefelsäure dasselbe auch trübe machen würde.

Kohlensaures Aethyloxyd, Kohlensäure-Aether, $C_4H_5O.CO_2$ oder $AeO.CO_2$. Diese Verbindung bildet sich, nach der Entdeckung von Ettling, bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Oxaläther, durch einen Vorgang, der noch nicht erklärt ist. Um sie darzustellen, bringt man reinen wasserfreien Oxaläther mit Natrium zusammen und erwärmt gelinde, so dass das Natrium aus der Natronschale, mit welcher es gewöhnlich bedeckt ist, herausschmilzt und im metallischen Zustande mit der Flüssigkeit in Berührung kommt. Bei fortgesetztem Erwärmen bilden sich um das Natrium gelbe Flocken, die allmälig an Volum zunehmen und zuletzt dunkelroth werden, und wenn die Temperatur auf etwa 130° gestiegen ist, beginnt eine lebhafte Gasentwickelung, sowohl an der Oberfläche des Natriums, wie in der Flüssigkeit selbst. Das entwickelte Gas besteht aus Kohlenoxydgas, mit geringen Antheilen von Wasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas. Das Erwärmen wird, mit vorhandenem Ueberschuss an Natrium, fortgesetzt, bis die Gasentwickelung aufhört, worauf das entwickelte Gas dem Volum nach ungefähr das 580fache der Flüssigkeit beträgt. Der Rückstand bildet dann eine dunkelrothe syrupartige, eigenthümlich riechende Masse, die beim Erkalten mehr Consistenz annimmt, und sich im leeren Raum zu einem glasglänzenden, ein rothes Pulver gebenden Firniss austrockenen lässt, aber an der Luft wieder feucht wird. Man vermischt ihn nach dem Erkalten mit Wasser, in welchem er sich mit rothbrauner Farbe auflöst, unter Abscheidung einer leichteren Flüssigkeit, welche auf die Oberfläche steigt, und welche das kohlensaure Aethyloxyd ist. Die rothbraune Lösung ist stark alkalisch, sie enthält Oxalsäure und, nach Löwig und Weidmann, Alkohol und eine huminartige Materie, die sich durch Säuren fällen lässt, und die sie Nigrinsäure nennen. Der Kohlensäure-Aether wird davon abgeschieden, mit Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium entwässert und erhitzt, bis sein Siedepunkt constant geworden ist, wodurch Aether und Alkohol, wenn sie beigemischt sind, ausgetrieben werden. Um gegen Beimengung von Oxaläther sicher zu seyn, kann man ihn dann noch über Natrium destilliren.

Er bildet ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, von angenehmem Geruch, ähnlich dem des Oxaläthers, und scharfem aromatischen Geschmack. Von Wasser wird er nicht aufgelöst, aber in Alkohol und Aether ist er leicht löslich. Beim Erwärmen seiner Alkohollösung mit Natron scheidet sich kohlensaures Natron ab, und das Aethyloxyd verwandelt sich in Alkohol. Er lässt sich nur schwer entzünden und brennt mit blauer Flamme. Sein Siedepunkt liegt zwischen 125° und 126°. Er hat bei 19° 0,975 specif. Gewicht und die Dichtigkeit seines Dampfs beträgt nach Ettling 4,243, woraus folgt, dass er aus 1 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Aethyloxydgas besteht, die sich von 2 zu 1 Volum verdichtet haben.

Beim Erwärmen mit Kalium entwickelt der Kohlensäure-Aether, nach Löwig und Weidmann, Kohlenoxydgas und lässt ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Aetherkali zurück. In wässerigem Ammoniak löst er sich, nach Dumas und Cahours, allmälig auf und die Flüssigkeit enthält dann carbamidsaures Aethyloxyd (Urethan): C_4H_5O.

$C\begin{cases}O\\NH_2\end{cases}, CO_2$. 2 Aeq. kohlensaures Aethyloxyd verwandeln sich nämlich mit 1 Aeq. Ammoniak in 1 Aeq. carbamidsaures Aethyloxyd und 1 Aeq. Alkohol (s. Carbamidsäure, Supplement).

Durch Einwirkung von Chlor auf kohlensaures Aethyloxyd entstehen daraus, nach Cahours[1]), zwei neue Verbindungen, Substitutionsproducte desselben, worin 2 oder 5 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ausgetauscht sind, je nachdem man das Chlorgas im zerstreuten Lichte oder im directen Sonnenlichte darauf einwirken lässt.

Das zweifach gechlorte kohlensaure Aethyloxyd: $C_4\begin{Bmatrix}H_3\\Cl_2\end{Bmatrix}O.CO_2$ (*éther carbonique bichloruré*), wird erhalten, wenn man trockenes Chlorgas in eine kohlensaures Aethyloxyd enthaltende Retorte leitet, während dieselbe dem zerstreuten Lichte ausgesetzt ist. Das Gas wird dabei anfangs unter Wärmeentwickelung vollständig absorbirt, erst nach einiger Zeit entweicht Salzsäure in reichlicher Menge. Zuletzt muss man die Flüssigkeit allmälig auf 70⁰—80⁰ erwärmen. Wenn bei dieser Temperatur das Chlor aufhört, absorbirt zu werden, lässt man bei der nämlichen Temperatur einen Strom von trockener Kohlensäure durch die Flüssigkeit streichen, wodurch das aufgelöste Chlor und die Salzsäure entfernt werden. Das Product wird darauf mit Wasser gewaschen, und über Chlorcalcium getrocknet. Es bildet alsdann ein farbloses Liquidum von stechendem Geruch, welches im Wasser untersinkt, darin unlöslich ist und an feuchter Luft sich unverändert erhält. Alkohol löst es auf. Es kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Sein sonstiges Verhalten ist nicht genauer studirt.

Das fünffach gechlorte kohlensaure Aethyloxyd: $C_4Cl_5O.CO_2$ (*éther carbonique perchloruré*), welches als kohlensaures Aethyloxyd betrachtet werden kann, worin aller Wasserstoff durch Chlor substituirt ist, bildet sich aus der vorigen Verbindung oder dem ursprünglichen Aether, wenn man im unmittelbaren Sonnenlicht Chlorgas hindurchleitet, wobei die Flüssigkeit sich unter Salzsäureentbindung allmälig in eine feste krystallinische Masse verwandelt. Doch bedarf es zur vollständigen Umwandlung in den fünffach gechlorten Aether einer 3 bis 4 Tage lang fortgesetzten Einwirkung des Chlors. Die feste Masse wird darauf, nachdem man durch einen Kohlensäurestrom beigemengtes Chlor und Salzsäuregas ausgetrieben hat, zwischen Fliefspapier stark gepresst und im luftleeren Raume getrocknet. So gereinigt stellt die Verbindung schneeweifse Krystallnadeln dar, im Ansehen dem Perchloräther sehr ähnlich. Sie besitzt einen schwachen Geruch, schmilzt zwischen 86⁰ und 88⁰ und erstarrt bei 63⁰—65⁰ wieder zu einer krystallinischen Masse. Ihr Verhalten gegen Wasser ist unbekannt. Durch Alkohol, Ammoniak, Kalilösung und in der Wärme erleidet sie nach Malaguti[2]) folgende Zersetzungen.

Alkohol löst den fünffach gechlorten Kohlensäureäther unter schwacher Erwärmung, aber nicht ohne Zersetzung auf. Neben Salzsäure, wovon die alkoholische Flüssigkeit sauer und rauchend wird, bildet sich dabei ein Gemenge von chloressigsaurem und kohlensaurem Aethyl-

[1]) Annales de Chim. et de Phys., 3. sér. T. IX. p. 201, auch in Annalen der Chemie, Bd. 47. S. 291 ff.

[2]) Annales de Chim. et de Phys., 3ième sér. T. XVI. p. 4.

oxyd, welches sich auf Zusatz von Wasser in Gestalt eines schweren aromatischen, anfangs süfslich, später bitter schmeckenden Oels abscheidet. Diese Zersetzung findet nach folgender Gleichung statt:

$$\underbrace{C_4Cl_5O \,.\, CO_2}_{\text{fünffach gechlortes kohlens. Aethyloxyd}} + \underbrace{2(C_4H_5O \,.\, HO)}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_4H_5O \,.\, C_4Cl_3O_3}_{\text{Chloressigäther}} + \underbrace{C_4H_5O \,.\, CO_2}_{\text{Kohlensäureäther.}} + 2\,HCl$$

Durch Behandlung dieses Oels mit flüssigem Ammoniak bilden sich die bekannten Zersetzungsproducte des chloressigsauren Aethyloxyds (s. Trichloracetylbioxydamid, Supplement, S. 15) und der Kohlensäureäther bleibt unverändert.

Ammoniakgas wird von dem fünffach gechlorten Kohlensäureäther leicht absorbirt, die Masse erwärmt sich dabei und wird weich. Wenn man sie darauf erhitzt, so entweicht ein dicker weifser Rauch und der etwas gebräunte Rückstand wird wieder fest; eine Wasserbildung findet dabei nicht statt. Die rückständige krystallinische Masse, durch Pressen zwischen Fliefspapier von einer ölartigen Beimengung gereinigt, besteht aus Salmiak, durch ein wenig Paracyan braun gefärbt und einem in Aether mit gelber Farbe löslichen Körper, welcher sich beim freiwilligen Verdunsten desselben als eine voluminöse, blättrige, fettig anzufühlende Substanz von bitterem Geschmack absetzt. Malaguti hält diese Substanz für ein Gemenge von einem Amid und dem Ammoniaksalze einer Amidsäure, wovon das erstere aus der heifs gesättigten Auflösung in Wasser in weifsen farrenkrautähnlich zusammengewachsenen Blättern krystallisirt. Derselbe fand seine Zusammensetzung der Formel: $C_{10}H_6Cl_7N_3O_3$, entsprechend und nannte es Chlorocarbethamid. Nach Gerhardt [1]) ist diese Verbindung nichts Anderes als Chloracetamid, mit dem sie auch in ihren Eigenschaften genau übereinstimmt. Das angebliche Ammoniaksalz einer Amidsäure, Malaguti's Chlorocarbethamidsäure, welches sich neben dem Chlorocarbethamid bilden soll und aus demselben auch direct durch Behandlung mit kaustischem Ammoniak erhalten wird: $2\,NH_4O \,.\, C_{10}H_2Cl_7NO_5 + 2\,HO$, ist nach Gerhardt chloressigsaures Ammoniak. — Wässeriges Ammoniak zerlegt den fünffach gechlorten Kohlensäureäther in Chloracetamid, Salmiak und kohlensaures Ammoniak. Wahrscheinlich bestehen die Producte der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf den gechlorten Kohlensäureäther ebenfalls aus nichts Anderem, als aus Chloracetamid, Salmiak und Carbamid, wie folgende Gleichung ausdrückt:

$$\underbrace{C_4Cl_5O \,.\, CO_2}_{\text{gechlorter Kohlensäureäther}} + 4\,NH_3 = \underbrace{C_4Cl_3O_2 \,.\, NH_2}_{\text{Chloracetamid}} + 2\,NH_4Cl + \underbrace{C\begin{cases}O\\NH_2\end{cases}}_{\text{Carbamid.}}$$

Siedende Kalilauge zerlegt das gechlorte kohlensaure Aethyloxyd in Chlorkalium, kohlensaures Kali, und die Zersetzungsproducte der Chloressigsäure (kohlensaures und ameisensaures Kali).

Beim Erhitzen desselben bis zum Sieden zerfällt es in seine Be-

[1]) Comptes rendus. T. XXVII. p. 116, 188 u. 238.

standtheile: Kohlensäure und fünffach gechlortes Aethyloxyd, welches sich im Abscheidungsmomente weiter in das sogenannte Chloraldehyd und Kohlensesquichlorid zerlegt. Nur ein geringer Theil des gechlorten Kohlensäureäthers geht unzersetzt über.

Das kohlensaure Aethyloxyd verbindet sich mit noch einem Atom Kohlensäure und bildet damit eine der Aetherschwefelsäure correspondirende Verbindung, die Aetherkohlensäure: $C_4H_5O.CO_2 + HO.CO_2$, die man bis jetzt jedoch nur in Verbindung mit Kali kennt (s. Aetherkohlensäure, Supplement).

Kohlensaures Ammoniak und Ammoniumoxyd. Ammoniak und Ammoniumoxyd bilden mit der Kohlensäure eine ganze Reihe von Verbindungen, in denen die Bestandtheile in verschiedenen Mengenverhältnissen mit einander vereinigt sind. Die Kenntniss des Verhaltens und der Zusammensetzung dieser Verbindungen verdankt man vorzüglich einer ausführlichen Untersuchung von H. Rose[1]). Wir geben hier die von Rose gefundenen Zusammensetzungen in den Formeln, die Berzelius in seinem Lehrbuch dafür angenommen hat.

1) Einfach-kohlensaures Ammoniak, $NH_3.CO_2$[2]). Diese, von H. Davy entdeckte, durch ihre Zusammensetzung merkwürdige Substanz bildet sich, wenn man Ammoniak- und Kohlensäuregas im ganz trockenen Zustande zusammentreten lässt. Dabei verdichten sich, welches Verhältniss von beiden man auch anwenden mag, immer 2 Vol. Ammoniak- mit 1 Vol. Kohlensäuregas und die Verbindung schlägt sich als weifses amorphes Pulver nieder. Nach Rose kann man sie auch durch Sublimiren eines Gemenges von schwefelsaurem Ammoniak und trockenem kohlensauren Natron darstellen. Sie riecht nach Ammoniak, reagirt alkalisch, und verdampft schon bei etwa 60°, wobei sie sich, wenn Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, unverändert sublimirt. Ihr Dampf hat 0,9008 specif. Gewicht, woraus folgt, dass Kohlensäure und Ammoniak sich ohne Verdichtung mit einander verbunden haben. Mit den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure bildet sie schwefelsaures Ammoniak ($NH_3.SO_3$), beim Erwärmen in schwefligsaurem Gas ein pomeranzengelbes Sublimat von schwefligsaurem Ammoniak, unter Austreibung der Kohlensäure. In Salzsäuregas zersetzt sie sich erst beim Erwärmen, unter Bildung von Salmiak. Mit trockenem Chlorgas zersetzt sie sich langsam in Salmiak, Kohlensäure und Stickgas. Alle wässerigen Säuren entwickeln Kohlensäure, Alkalien machen Ammoniak frei. In Berührung mit Wasser nimmt sie dasselbe auf und bildet ein Ammoniumoxydsalz, und zwar, nach Rose, wahrscheinlich das Salz 5).

2) Einfach-kohlensaures Ammoniumoxyd, $NH_4O\ CO_2$, ist für sich im festen Zustande nicht bekannt, was darin seinen Grund hat, dass es sehr geneigt ist, theils Ammoniak zu verlieren und dadurch in ein Salz mit gröfserem Säuregehalt überzugehen, theils Wasser abzugeben, und dadurch ein Salz zu bilden, welches kohlensaures Ammoniak enthält. Erhitzt man ein Gemenge von Salmiak mit kohlensaurem Kalk oder Alkali, wodurch eigentlich dieses Salz entstehen sollte, so entweichen aus $3NH_4Cl$ und $3(MO.CO_2)$ im Anfange 1 Aeq. Ammoniak und 1 At. Wasser und es sublimirt sich das Salz 3), mit Zurücklassung von $3MCl$. Wird indess das Salz 3) oder überhaupt die Salze mit

[1]) Annalen der Physik. Bd. 46. S. 352.

[2]) Man vergleiche die Art. Aminsäuren und Ammoniaksalze im Supplement. D. Red.

gröfserem Säuregehalt in wässeriger Lösung erwärmt, so entweicht Kohlensäure, und es bildet sich das neutrale Salz, welches aber, nach Berzelius, bei gröfserer Concentration wieder anfängt, Ammoniak zu verlieren und in ein Salz mit mehr Kohlensäure überzugehen.

3) Anderthalb-kohlensaures Ammoniumoxyd, $2NH_4O . 3CO_2$ oder, vielleicht richtiger, $NH_4O . CO_2 + NH_4O . 2CO_2$, ist das gewöhnliche sogenannte kohlensaure Ammoniak, flüchtiges Laugensalz, *Sal alkali volatile*. Es wird fabrikmäfsig gewonnen durch Destillation von Knochen, Horn und anderen stickstoffhaltigen organischen Materien in gusseisernen Retorten und Aufsammeln der Producte in einem Condensationsapparat von ähnlicher Einrichtung wie bei der Bereitung des Holzessigs. Den gröfseren Theil erhält man dabei in wässeriger Lösung und mit verschiedenen anderen Stoffen gemengt, als eine braune Flüssigkeit, welche Hirschhorngeist, Hirschhornspiritus genannt und in den Apotheken und zur Salmiakbereitung benutzt wird (s. d. Art. Hirschhorngeist und Chlorammonium). Ein anderer Theil (sogenanntes Hirschhornsalz, s. d., *Sal cornu cervi volatile*) setzt sich als Sublimat im festen Zustande in den Verdichtungsröhren ab. Wenn man es in dieser Form gewinnen will, benutzt man als Verdichtungsapparat oft ein System von Fässern, die nach Art der Woulf'schen Fläschen durch bleierne Röhren mit einander verbunden sind. Das Salz setzt sich dann in dem oberen Theil der Fässer ab, während unten Hirschhorngeist sich ansammelt, den man von Zeit zu Zeit abzapft. Hat sich genug Salz in den Fässern abgelagert, so öffnet man dieselben und schlägt es heraus. Es ist mit stinkenden brenzlichen Oelen (sogenanntem Hirschhornöl) gemengt, hat deshalb eine braungelbe Farbe und scheidet beim Auflösen in Wasser eine ölige Materie ab. Aufser durch trockene Destillation thierischer Stoffe bildet sich das kohlensaure Ammoniak auch sehr gewöhnlich, wo stickstoffhaltige Materien faulen und verwesen, z. B. beim Faulen des Harns, der deshalb im gefaulten Zustande zum Waschen von Wolle, Tuch etc. benutzt oder aus welchem es nach beendeter Fäulniss hier und da durch Destillation in wässeriger Auflösung (als sogenannter Harngeist) gewonnen wird, um zur Salmiakbereitung zu dienen. Das in diesen Fällen entstehende Salz ist jedoch wohl nicht immer gerade anderthalb-kohlensaures, sondern kann je nach der Natur der faulenden Substanz eine verschiedene Zusammensetzung haben. Auch der Hirschhorngeist ist wohl nicht als eine Auflösung blofs von anderthalb-kohlensaurem Ammoniumoxyd anzusehen, sondern kann je nach seiner Gewinnungsweise von verschiedener Mischung seyn.

Das Hirschhornsalz kann durch Sublimation mit Knochenkohle, die man nach Befinden wiederholt ausführt, ziemlich von brenzlichen Oelen befreit werden, es behält indess gewöhnlich immer einen schwach brenzlichen Geruch, und erleidet aufserdem bei wiederholter Sublimation eine Aenderung in seiner Zusammensetzung, indem sich die Salze 5) und 6) einmengen, welche überhaupt wohl fast immer in geringer Menge darin enthalten sind. Das reine anderthalb-kohlensaure Ammoniumoxyd wird daher gewöhnlich auf andere Art dargestellt, nämlich durch Sublimation eines Gemenges von Salmiak und kohlensaurem Kalk, wobei der oben beim Salz 2) angeführte Vorgang eintritt. Ein Theil Salmiak und 2 Th. Kreide, die vorher wohl ausgetrocknet wurden, werden innig gemengt, und bei allmälig verstärkter Hitze der Sublimation unterworfen. Im

Kleinen benutzt man dazu eine gläserne Retorte mit gläserner, kalt erhaltener Vorlage, im Grofsen gusseiserne oder thönerne Sublimirgefäfse mit Vorlagen von Glas, Steingut oder Blei. Das beim Erhitzen gebildete Wasser und Ammoniak entweichen vorzüglich im Anfange, und verdichten sich zu einer Flüssigkeit, weiterhin sublimirt das Sesquicarbonat, welches die verlorene Basis nicht wieder aufnimmt, weil die übergegangene Flüssigkeit nur einen geringen Theil des festen Salzes auflösen kann. Während der ganzen Dauer der Operation geht beständig Ammoniak fort, welches man durch eine Ableitungsröhre in Wasser leiten kann, vorzüglich aber hat man darauf zu sehen, dass aus der Vorlage immer ein Ausgang nach aufsen frei bleibt, damit keine Explosion eintritt. Um das sublimirte Salz, welches in der Vorlage eine feste Kruste bildet, aus derselben herauszubringen, wird dieselbe entweder zerschlagen, oder, wenn sie von Blei ist, zerschnitten, in welchem Fall man durch die Benutzung derselben Vorlage für mehrere Operationen die Kruste erst recht dick werden lässt, oder man lässt sie aus mehreren Theilen bestehen, die leicht von einander getrennt werden können. Statt aus Salmiak bereitet man das Salz auch durch Sublimation von schwefelsaurem Ammoniumoxyd und Kreide. — Es bildet eine feste, weifse, durchscheinende und krystallinische Masse von starkem Ammoniakgeruch und alkalischer Reaction. Beim Aufbewahren in nicht dicht verschlossenen Gefäfsen bedeckt es sich allmälig mit einer weifsen leicht zerreiblichen Masse, welche zweifach-kohlensaures Ammoniumoxyd ist, und bei längerem Liegen an der Luft verwandelt es sich unter Verlust seines Geruchs gänzlich in dieses Salz. Diese Umwandlung erfolgt nach H. Rose dadurch, dass das Salz 1) daraus abdunstet, während Mitscherlich angiebt, dass auf 1 At. Kohlensäure mehr als 1 Aeq. Ammoniak entweicht, und nach Dalton das Verdunstende reines Ammoniak ist. Das Salz löst sich bei 13^0 in 4 Th., bei 16^0,7 in 3,3 Th., bei 32^0,2 in 2,7 Th., bei 40^0,6 in 2,4 Th. und bei 49^0 in 2 Th. Wasser. Wird es mit weniger Wasser behandelt, als zur Auflösung nöthig ist, so löst dieses hauptsächlich einfach-saures Salz auf, und lässt Bicarbonat ($NH_4O . CO_2 + HO . CO_2$) zurück, woraus folgt, dass es durch Wasser zersetzt wird, und dass die Lösung des ganzen Salzes auch nur ein Gemenge der Lösungen dieser beiden Salze ist. Letzteres wird dadurch bestätigt, dass aus der heifs gesättigten Lösung beim Erkalten Bicarbonat krystallisirt, und dass dieses sich auch ausscheidet, wenn man die Lösung mit Weingeist vermischt, welcher das einfach-saure Salz gelöst behält. Beim Erhitzen entwickelt die wässerige Lösung, nach Rose, Kohlensäure nebst wenig Ammoniak, bis darin nur noch einfachsaures Salz zurück ist. Das trockene Salz zeigt beim Erhitzen ein complicirtes Verhalten, welches von Rose speciell studirt wurde. Wird dasselbe in einer Retorte erhitzt, welche in einem geeigneten Bade liegt, so dass die Hitze gleichmäfsig wirkt, und deren Hals mit einem langen und weiten Glasrohr verbunden ist, welches man zur Vermeidung des Luftwechsels mit seinem Ende in Quecksilber taucht, so entweicht Kohlensäure durch das Quecksilber und in die Röhre sublimirt sich ein Salz von der Zusammensetzung $NH_3 . CO_2 + NH_4O . CO_2$ (das Salz 5), während in der Wölbung und dem Hals der Retorte ein weniger flüchtiges Salz (das Salz 6) sich ansetzt, welches aus $3 (NH_4O . CO_2) + NH_4O . 2 CO_2$ besteht. Der Rückstand in der Retorte fängt dabei zugleich an zu schmelzen, und bildet zuletzt ein klares Liquidum. Hört man nun mit

dem Erhitzen auf, und lässt das zurückgebliebene Liquidum stehen, so bilden sich darin allmälig grofse sechsseitige Tafeln, deren Zusammensetzung der Formel $NH_4O \cdot CO_2 + NH_4O \cdot 2CO_2 + 3$ aq. entspricht (deren Verhalten beim Erhitzen beim Salz 6) angegeben ist), und die davon abgegossene Lauge ist eine Lösung von einfach-kohlensaurem Salz. Das Sesquicarbonat verliert also beim Erhitzen Kohlensäure und verwandelt sich theils in das Salz 6), theils in einfach-kohlensaures Ammoniumoxyd. Dieses zersetzt sich aber zum Theil in das Salz 5) und in Wasser, welches in der Retorte zurückbleibt, um mit dem einfachsauren Salz und dem Sesquicarbonat die Lösung und mit letzterem die wasserhaltigen Krystalle zu bilden. Diese Krystalle lassen sich in einem verschlossenen Gefäfs unverändert aufbewahren. An der Luft verwandeln sie sich in Bicarbonat. — Das kohlensaure Ammoniak benutzt man als chemisches Reagens zur Darstellung chemischer und pharmaceutischer Präparate, bei der Bereitung von Gebäcken zum Lockermachen des Teiges durch seine Verflüchtigung in der Wärme, als Riechsalz (Mischung von Salmiak und Pottasche) etc.

4) Zweifach-kohlensaures Ammoniumoxyd, $NH_4O \cdot CO_2 + HO \cdot CO_2$, erhält man durch Aussetzen des vorhergehenden an die Luft, bis es zu einer leicht zerreiblichen Masse zerfallen ist und nicht mehr nach Ammoniak riecht, oder indem man die wässerige Lösung des Sesquicarbonats mit Alkohol niederschlägt oder freiwillig verdunsten lässt, wobei es sich krystallinisch ausscheidet. Man kann auch, um den Ammoniakverlust zu verringern, die Lösung mit Kohlensäure sättigen und dann verdunsten lassen. Zuweilen erhält man es in Krystallen von bestimmbarer Form, und es zeigt sich dann, nach Rose, mit zweifach-kohlensaurem Kali isomorph. Es hat keinen Geruch und einen schwachen nicht alkalischen Geschmack. Veilchensaft wird dadurch grün gefärbt. Es erfordert bei $12^0,8$ ungefähr sein 6faches Gewicht Wasser zur Auflösung, dabei wird aber, wenn man eine gröfsere Menge Salz zum Wasser fügt, schon bei dieser Temperatur Kohlensäure entwickelt und das Salz geht in einfach-saures über. Ueber 36^0 wird die Kohlensäure-Entwickelung lebhaft, die Flüssigkeit fängt an nach Ammoniak zu riechen und enthält endlich nur noch das einfach-saure Salz. Von Weingeist wird es wenig oder gar nicht aufgelöst, wenn man es aber mit Weingeist bedeckt hinstellt, so entweicht Kohlensäure und der Weingeist löst einfach-saures Salz auf. Es verdunstet in trockener Luft sehr langsam, in feuchter Luft etwas rascher, weil das Wasser Kohlensäure entzieht. Nach Rose kann es in zwei Verhältnissen mit Krystallwasser verbunden erhalten werden, nämlich als $2(NH_4O \cdot CO_2 + HO \cdot CO_2) +$ aq. und als $NH_4O \cdot CO_2 + HO \cdot CO_2 +$ aq. Die erstere dieser Verbindungen erhält man, wenn man das Sesquicarbonat mit einer zur Lösung eben hinreichenden Menge siedendheifsen Wassers übergiefst, die starke Flasche sogleich verschliefst, um die Kohlensäure-Entwickelung zu verhindern, und die Flüssigkeit dann langsam erkalten lässt. Sie scheidet sich dabei in grofsen, wasserhellen, glänzenden Krystallen aus, die vierseitige Prismen sind mit stumpfer zweiseitiger Zuspitzung und Abstumpfung an den Kanten und von Miller in Pogg. Ann. Bd. 23, pag. 558 ausführlich beschrieben worden. Die zweite der angeführten Verbindungen sublimirt sich beim Erhitzen des Salzes $3(NH_4O \cdot CO_2) + NH_4O \cdot 2CO_2 +$ aq., welches unter 6) angeführt ist.

Es setzt sich dabei in unregelmäfsigen Krystallen in der Wölbung der Retorte an.

Das zweifach-kohlensaure Ammoniumoxyd von obiger Zusammensetzung ist, nach Ulex[1]), vor Kurzem in einem Guanolager an der Westküste Patagoniens in bedeutenden Mengen aufgefunden. Dasselbe bildet schwere krystallinische durchscheinende Massen von gelblicher Farbe, 1,45 specif. Gewicht, und 1,5 Härte. Die von Ulex untersuchten Stücke besafsen einen stark ammoniakalischen Geruch. Sie halten sich an trockener Luft bei mittlerer Temperatur unverändert; an feuchter Luft ziehen sie ein wenig Feuchtigkeit an, verwittern in der Wärme. Sie besitzen einen ausgezeichneten Blätterdurchgang nach zwei Richtungen, welcher das Abspalten Zoll langer, glasglänzender, rhombischer Säulen mit Leichtigkeit gestattet.

5) $NH_3 . CO_2 + NH_4O . CO_2$. Dieses Salz entsteht aus dem Sesquicarbonat und aus mehreren der folgenden Salze, wenn man sie erhitzt, unter Austreibung von Kohlensäure und Bildung von Wasser, auf die beim Sesquicarbonat angeführte Weise. Es ist unter den verschiedenen sublimirbaren Verbindungen am flüchtigsten, und setzt sich deshalb erst in dem mit dem Retortenhals verbundenen Rohr ab. Man kann es auch direct durch gelindes Erwärmen eines Gemenges von Salmiak und kohlensaurem Alkali erhalten, wobei es im Anfange übergeht und sich weniger leicht verdichtet wie das nachfolgende Sesquicarbonat, in welchem es, wie hieraus folgt, immer mehr oder weniger enthalten ist. Es lässt sich auch auf die Weise darstellen, dass man das Sesquicarbonat in einer Retorte mit Alkohol erhitzt, wobei es sich aus den Alkoholdämpfen niederschlägt. Es ist krystallinisch und lässt sich ohne Zersetzung wiederholt sublimiren. An der Luft zerfliefst es und von Wasser wird es leicht aufgelöst, aber aus dieser Lösung kann man es nicht wieder erhalten, weil beim Verdunsten Ammoniak entweicht und zweifachsaures Salz entsteht. Die verdünnte Lösung schlägt das Chlorcalcium erst nach einiger Zeit nieder, was für das einfach-kohlensaure Ammoniak charakteristisch ist.

6) $3 (NH_4O . CO_2) + NH_4O . 2 CO_2$ ist das Salz, welches beim Erhitzen des Sesquicarbonats das weniger flüchtige Sublimat bildet und sich in der Wölbung der Retorte ansetzt. Es enthält leicht kleine Mengen von dem Salz 5) und von Producten einer zu lange fortgesetzten Erhitzung. Um es ohne Vermischung mit dem im Rückstand gebliebenen Salz herausnehmen zu können, muss die Retorte abgesprengt werden. Es bildet eine krystallinische Rinde, im Ansehen dem Sesquicarbonat ähnlich, und macht mehr als die Hälfte vom Gewicht desselben aus. Wird das oben unter 3) angeführte Salz $NH_4O . CO_2 + NH_4O . 2 CO_2 + 3$ aq. in gleicher Weise erhitzt, bis der Rückstand zu einem klaren Liquidum (l) geworden ist, so sublimirt sich im Retortenhals ein Salz (a) von der Zusammensetzung $3 (NH_4O . CO_2) + NH_4O . 2 CO_2 +$ aq., während Kohlensäure weggeht und in der Glasröhre das Salz 5) sich ansetzt. Wird (a) wieder sublimirt, so zersetzt es sich in das Salz 5), welches sich im Ableitungsrohr sublimirt und in das unter 4) angeführte Salz $NH_4O . CO_2 + HO . CO_2 +$ aq., welches sich im Retortenhals ansetzt und keinen Rückstand hinterlässt. Lässt man das vorhin angeführte Liquidum (l) erkalten, so erstarrt es zu einer krystallinischen

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 66. S. 44.

Masse (b), welche nach Auspressen der Mutterlauge und Trocknen aus $3(NH_4O.CO_2) + NH_4O.2CO_2 + 8aq.$ zusammengesetzt ist. Wird das Salz $3(NH_4O.CO_2) + NH_4O.2CO_2$ der Sublimation unterworfen, so bildet sich unter Entwickelung von Kohlensäure und Absetzung des Salzes 5) in dem Glasrohr ein Sublimat von dem Salz (a) im Retortenhals und der flüssige Rückstand in der Retorte enthält dann das Salz (b).

7) $NH_4O . CO_2 + 3(NH_4O . 2CO_2) + 8aq.$ wird erhalten, wenn man das unter 4) angeführte Salz $2(NH_4O.CO_2 + HO.CO_2) + aq.$ der Sublimation unterwirft, wobei es sich unter Entweichen von Kohlensäure in der Retortenwölbung sublimirt.

8) $NH_4O.3CO_2 + 3(NH_4O.2CO_2) + 6aq.$ Dieses Salz erhielt Rose, als er eine Lösung des Sesqui- oder Bicarbonats über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum langsam verdunsten liefs. Es scheint sich dabei auf die Weise zu bilden, dass das verdampfende Ammoniaksalz durch die Schwefelsäure zersetzt und daraus Kohlensäure frei gemacht wird, welche dann an das aufgelöste Salz tritt. Während des Verdunstens scheidet es sich in kleinen Krystallen ab, die man vor dem Eintrocknen des Ganzen herausnimmt. Es hat nur geringe Beständigkeit und verwandelt sich leicht in Bicarbonat, selbst in einer Atmosphäre von Kohlensäure.

Kohlensaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O . CO_2$, entsteht, nach Medlock[1]), aus dem chlorkohlensauren Amyloxyd (s. d. im Supplement) beim Zusammenbringen mit Wasser, unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Salzsäure:

$$\underbrace{C_{10}H_{11}O . C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right. CO_2}_{\text{Chlorkohlensaures Amyloxyd}} + HO = \underbrace{C_{10}H_{11}O . CO_2}_{\text{Kohlensaures Amyloxyd.}} + HCl + CO_2$$

Es bildet sich in der Regel in gröfserer oder geringerer Menge schon bei der Darstellung des chlorkohlensauren Amyloxyds durch Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft. Das ölartige Product, welches man durch Schütteln des chlorkohlensauren Amyloxyds mit Wasser erhält, ist gewöhnlich noch ein Gemenge der beiden Aetherarten. Zur weiteren Reinigung lässt man letzteres eine Zeit lang über Bleioxyd stehen, welches die freie Salzsäure bindet, trocknet es darauf über Chlorcalcium und destillirt. Das beigemengte chlorkohlensaure Amyloxyd wird dadurch unter Schwärzung der Flüssigkeit und stürmischer Entwickelung von Kohlensäure und Salzsäure zersetzt, während der Siedepunkt von 150° rasch auf 224° steigt, wo er stationär bleibt. Das bei dieser Temperatur übergegangene Product, durch nochmalige Rectification gereinigt, ist reines kohlensaures Amyloxyd. Dasselbe bildet eine klare farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, sehr verschieden von dem des chlorkohlensauren Amyloxyds. Es ist leichter als Wasser, darin unlöslich; sein specif. Gewicht beträgt 0,9144; es siedet bei 224° C. Alkoholische Kalilauge zerlegt es in Amyloxydhydrat und kohlensaures Kali.

Kohlensaures Antimonoxyd ist nicht bekannt und scheint nicht zu existiren.

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 69. S. 217.

Kohlensaurer Baryt. 1) Neutraler, $BaO.CO_2$, findet sich in der Natur als Witherit (s. d. Art.) und wird künstlich dargestellt durch Fällen von aufgelöstem Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryt mit kohlensaurem Ammoniak, Kali oder Natron und Auswaschen. Kohlensaures Ammoniak ist den fixen Alkalien vorzuziehen, weil es seltener Schwefelsäure oder Kieselsäure enthält, die das Barytsalz verunreinigen würden, und weil, wenn das Auswaschen nicht ganz vollständig geschehen seyn sollte, das beigemengte Ammoniaksalz durch Glühen ausgetrieben werden kann. In wohlfeilerer Manier erhält man dieses Salz durch heftiges Glühen eines Gemenges von 10 Th. fein gepulvertem Schwerspath, 5 Th. Pottasche und 2 Th. Kohle, und Behandeln der erkalteten und zerstofsenen Masse mit Wasser, welches Schwefelkalium auflöst und kohlensauren Baryt zurücklässt, der mit Kohle (und oft mit Eisenoxyd) gemengt, aber zur Darstellung von Barytsalzen im gröfseren Maafsstabe, wo der Eisengehalt in der Mutterlauge bleibt, brauchbar ist. Der künstlich dargestellte kohlensaure Baryt bildet ein zartes weifses Pulver, ohne Geschmack, von schwach bläuender Reaction auf geröthetes Lackmuspapier, und von giftiger Wirkung, weshalb der Witherit in England auch als Rattengift benutzt wird. Er wird nach Fourcroy von 4304 Th. kaltem und von 2304 Th. kochendem Wasser, nach Fresenius von 14137 Th. kaltem, und 15421 Th. siedendem, dagegen erst von 141000 Th. Ammoniak und kohlensaures Ammoniak (oder Salmiak) haltendem Wasser aufgelöst. Nach Lassaigne erfordert er nur 588 Th. mit Kohlensäure gesättigtem Wasser bei 10^0 zur Auflösung. Von Salmiak, salpetersaurem und bernsteinsaurem Ammoniak wird er schon in der Kälte leicht aufgelöst, und beim Kochen mit Salmiaklösung bewirkt er eine vollständige Zersetzung in kohlensaures Ammoniak und Chlorbaryum. Aufgelöstes schwefelsaures Kali und Natron verwandelt er in der Kälte beim Schütteln damit zum Theil, nach anderen Angaben ganz vollständig in kohlensaure Salze. Er ist in gewöhnlichem guten Windofenfeuer unschmelzbar und verliert keine Kohlensäure, aber in heftigem Gebläsefeuer kann er, nach Abich, geschmolzen und die Kohlensäure ausgetrieben werden. Beim Glühen in Wasserdampf verliert er die Kohlensäure leichter, unter Bildung von Barythydrat. Vor dem Löthrohr lässt er sich nach Berzelius zu einem klaren Glase (von Hydrat?) schmelzen, welches beim Erkalten weifs und undurchsichtig wird. Mit 1 Aeq. Chlornatrium, Chlorbaryum oder schwefelsaurem Natron lässt er sich, nach Berthier, leicht zusammen schmelzen, und bildet damit Massen, die nach dem Erkalten weifs und durchscheinend sind. 2) Anderthalb, $2BaO.3CO_2$, entsteht, nach Boussingault, durch Fällung von Chlorbaryum mit anderthalb-kohlensaurem Kali und bildet einen Niederschlag, der in Wasser mehr löslich ist, als das neutrale Salz. 3) Zweifach, $BaO.2CO_2$, bildet sich beim Auflösen von kohlensaurem Baryt in kohlensäurehaltigem Wasser oder durch Vermischen eines aufgelösten Barytsalzes mit zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron, wobei bei hinreichendem Wasser die Flüssigkeit klar bleibt. Dieses Salz kann im festen Zustande nicht dargestellt werden, da das eine Atom Kohlensäure sehr leicht entweicht.

Kohlensaure Beryllerde kann durch Fällung eines Beryllerdesalzes durch nicht im Ueberschuss angewendetes kohlensaures Alkali oder durch Zersetzung des kohlensauren Beryllerde-Ammoniaks durch

Kochen dargestellt werden. Das auf letzterem Wege erhaltene Salz besteht nach Schaffgottsch aus 47,35 Beryllerde, 17,57 Kohlensäure und 34,90 Wasser. Es bildet ein körniges Pulver, nach dem Trocknen weich und fettig anzufühlen. Durch Erhitzen verliert es die Kohlensäure. Wässerige Kohlensäure löst es nicht auf, aber von kohlensaurem Alkali wird es leichter wie das Beryllerdehydrat aufgelöst. In wässerigen Ammoniaksalzen löst es sich unter Entwickelung von kohlensaurem Ammoniak.

Kohlensaures Bleioxyd, $PbO.CO_2$, kommt als Mineral vor und führt als solches den Namen Weifsbleierz oder Bleispath (s. d. Art.). Künstlich erhält man es durch Niederschlagen eines aufgelösten Bleisalzes mit kohlensaurem Alkali in der Kälte; geschieht die Fällung in der Hitze, so erhält man nach Lefort einen Niederschlag von der Zusammensetzung des Bleiweifses: $2(PbO . CO_2) + PbO . HO$. Nach Berzelius fällt man am besten salpetersaures Bleioxyd mit kohlensaurem Ammoniak, weil der durch $KO . CO_2$ und insbesondere der durch $NaO.CO_2$ gebildete Niederschlag etwas kohlensaures Alkali enthält, welches sich nicht völlig auswaschen lässt. Der aus Bleizucker gefällte Niederschlag kann sechstel-essigsaures Bleioxyd eingemengt enthalten. Es ist ein weifses Pulver von 6,428 specif. Gewicht. Bei gelindem Glühen verliert es die Kohlensäure und verwandelt sich in Bleioxyd. Es löst sich nur ganz unbedeutend in reinem Wasser, etwas mehr in solchem, welches Kohlensäure enthält (nach Lassaigne in 7144 Th. von 10° C.), und diese Lösung wird dann beim Erhitzen trübe. [Nach Fresenius bedarf es 50551 Thle. kaltes Wasser zur Auflösung; von Wasser, welches essigsaures, kohlensaures und freies Ammoniak enthält, erfordert es 23450 Th. Es löst sich in reichlicher Menge in Salmiaklösung, und beim Kochen mit salpetersaurer Kalkerde bildet es salpetersaures Bleioxyd, unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk. Wird es in kaustischem Kali oder Natron aufgelöst, diese Lösung zur Trockne verdampft und aus dem Rückstand durch Wasser das Alkali ausgezogen, so bleibt, nach Calvert, Bleioxyd zurück, welches aus Krystallen besteht und eine zinnoberrothe Farbe besitzt. Es bildet ein unlösliches Doppelsalz mit kohlensaurem Natron, welches man erhält, wenn man salpetersaures Bleioxyd in eine Auflösung von kohlensaurem Natron tropft und den Niederschlag, nachdem er mit der Mutterlauge gekocht wurde, abfiltrirt und wäscht. Nach L. Svanberg, welcher dieses Doppelsalz entdeckte, besteht es aus $NaO.CO_2 + 4(PbO.CO_2)$. Es vereinigt sich aufserdem zu einem Doppelsalz mit Chlorblei von der Zusammensetzung $PbCl + PbO.CO_2$, wenn man es mit einer wässerigen Auflösung von Chlorblei digerirt, und so lange mit frischer Chlorbleilösung kocht, bis diese ihren Bleigehalt nicht mehr verliert. Das Doppelsalz ist in Wasser unlöslich und wird auch als Mineral gefunden, das den Namen Hornblei führt. Ein ganz ähnliches Doppelsalz entsteht mit Bromblei und Jodblei. Es bildet auch Doppelsalze mit schwefelsaurem Bleioxyd, die als Mineralien vorkommen (Leadhillit Lamarkitt und Caledonit).

Das kohlensaure Bleioxyd ist sehr geneigt zur Verbindung mit Bleioxydhydrat. Man kennt mit Sicherheit zwei solcher Verbindungen, nämlich $PbO.CO_2 + PbO.HO$ und $2(PbO.CO_2) + PbO.HO$. Die erstere entsteht, wenn man metallisches Blei in Wasser bringt, zu

welchem Luft und Kohlensäure Zutritt haben. Es bildet dann einen weifsen Ueberzug. Es ist in Wasser nur höchst wenig löslich und besitzt nicht die deckende Kraft des Bleiweifses. Aus der Luft scheint es allmälig mehr Kohlensäure aufzunehmen. Wenn man angelaufenes Blei an einer Stelle blank schabt und dann in luft- und kohlensäurehaltiges Wasser legt, so bildet sich, nach v. Bonsdorf, an der blanken Stelle eine Vegetation von Krystallschuppen, und wenn man etwas von dem schuppigen Salz auf eine angelaufene Stelle bringt, so fängt es auch hier an zu entstehen. Bleioxyd, unter Wasser der Luft dargeboten, schwillt auf und verwandelt sich ebenfalls in dieses Salz.

Die Verbindung $2(PbO.CO_2) + PbO.HO$ ist der Hauptbestandtheil des Bleiweifses, über dessen Gewinnung der betreffende Artikel nachzusehen ist. Sowohl die holländische wie die französische Methode der Bleiweifsfabrikation bestehen wesentlich darin, dass man basisch-essigsaures Bleioxyd erzeugt, und dieses durch Kohlensäure niederschlägt. Nach vielen, von Hochstetter angestellten Analysen hat der so gebildete Niederschlag immer die vorstehende Zusammensetzung, und ebenso auch der Niederschlag, welcher in Bleiessig durch kohlensaures Natron erzeugt wird, wenn man dasselbe im ganz kleinen Ueberschuss zusetzt. Auch das Bleiweifs des Handels, mag es nach der einen oder anderen Methode dargestellt seyn, stimmt nach den Analysen von Hochstetter und von Mulder in den meisten Fällen in seiner Zusammensetzung mit dieser Formel so nahe überein, wie es bei der gewöhnlich vorhandenen Verunreinigung mit geringen Mengen von essigsaurem und schwefelsaurem Bleioxyd, Chlorblei etc. nur erwartet werden kann. In einer Bleiweifssorte, welche von Stratingh in Holland auf nicht bekannte Manier dargestellt wird, und die sich dadurch auszeichnet, dass sie vorzüglich gut deckt und im Anstrich nicht gelb wird, fand Mulder indess mehr Kohlensäure und weniger Wasser, so dass ihre Zusammensetzung nahezu der Formel $3(PbO.CO_2 + (PbO.HO)$ entsprach; im Kremserweifs, so wie in einem nach holländischer Manier dargestellten Bleiweifs fand Hochstetter einen noch gröfseren Kohlensäure- und geringeren Wassergehalt. Das Bleiweifs enthält also zuweilen mehr kohlensaures Bleioxyd, als der obigen Formel entspricht, was vielleicht davon herrührt, dass das Salz $2(PbO.CO_2) + PbO.HO$ bei längerer Berührung mit Kohlensäure Wasser verliert und dafür Kohlensäure aufnimmt, wenigstens hat Mulder durch Hineinleiten von Kohlensäure in mit Wasser angerührtes holländisches Bleiweifs ein Product dargestellt, welches nur 0,59 Proc. Wasser und 15,04 Proc. Kohlensäure enthielt, während die Rechnung nach der Formel $2(PbO.CO_2) + PbO.HO$ 2,31 Wasser und 11,31 Kohlensäure, die nach der Formel $3(PbO.CO_2) + PbO.HO$ 1,726 Wasser und 12,667 Kohlensäure verlangt.

Kohlensaures Ceroxydul (mit Lanthan- und Didymsalz gemengt) bildet durch Vermischen eines aufgelösten Ceroxydulsalzes mit kohlensaurem Natron einen weifsen Niederschlag, der anfangs amorph ist, sich aber beim Stehen unter der Flüssigkeit, nach Beringer, allmälig in Krystallschuppen verwandelt, die zu einer zusammenhängenden, lockeren, silberglänzenden Masse austrocknen. Dieser Niederschlag besteht nach Beringer aus 53,31 (lanthan- und didymhaltigem) Ceroxydul, 21,91 Kohlensäure und 24,78 Wasser. Nach Berzelius wird aus dem Niederschlag, wenn er eine Weile unter der Flüssigkeit ge-

standen hat, Kohlensäure frei. Das Salz ist in Kohlensäure nicht löslich und verträgt bei abgehaltener Luft gelindes Glühen, ohne sich zu zersetzen, beim stärkeren Glühen entwickelt es aber Kohlensäure und Kohlenoxydgas und lässt Ceroxydoxydul zurück. Beim Erhitzen an der Luft erfolgt die Zersetzung leichter und es bleibt Oxyd zurück. Von kohlensaurem Kali wird das kohlensaure Ceroxydul in wässeriger Lösung und beim Zusammenschmelzen aufgelöst. Das Ceroxydul zieht in Hydratform die Kohlensäure aus der Luft an. — Kohlensaures Ceroxyd ist ein schmutzig weifser Niederschlag.

Kohlensaures Chromoxyd: $Cr_2O_3 . CO_2 + 4 HO$. Nach Lefort[1]) liefert nur die blaue Modification des schwefelsauren Chromoxyds durch Fällung mit einfach- oder zweifach-kohlensauren Alkalien ein kohlensaures Chromoxyd von obiger Zusammensetzung, die grüne Modification dagegen nur Chromoxydhydrat. Von den 4 Wasseratomen entweichen 3 At. schon zwischen 75° und 150°. Das letzte Wasseratom mit der Kohlensäure zugleich erst über 300°.

Kohlensaures Eisenoxyd. Der in salpetersaurem Eisenoxyd durch kohlensaures Kali erzeugte Niederschlag besteht nach L. Gmelin, nach gehörigem Auswaschen mit kaltem Wasser, aus blofsem Eisenoxydhydrat, ohne Spur von Kohlensäure. Wird dagegen der aus einem Eisenoxydulsalz durch kohlensaures Alkali gefällte Niederschlag $\frac{1}{4}$ Jahr lang in dünner Schicht der feuchten Kellerluft ausgesetzt, so erhält man nach Soubeiran ein Product, welches aus 71,4 Eisenoxyd (ganz frei von Oxydul), 8,3 Kohlensäure und 20,0 Wasser besteht.

Kohlensaures Eisenoxydul, $FeO . CO_2$, findet sich in der Natur als Spatheisenstein und Sphärosiderit, und ist isomorph mit Kalkspath. Künstlich, durch Fällung eines oxydfreien Eisenoxydulsalzes mit kohlensaurem Alkali, dargestellt, bildet es einen weifsen flockigen Niederschlag, welcher aber Eisenoxydulhydrat enthält, da bei der Fällung Kohlensäure entwickelt wird. An der Luft nimmt dieser Niederschlag, unter Verlust der Kohlensäure, mit grofser Schnelligkeit Sauerstoff auf, und färbt sich dabei erst schmutziggrün, dann braun, unter Verwandlung in Eisenoxydhydrat. Bei der Fällung, die am besten mit kochendheifsen Lösungen geschieht, weil der Niederschlag dann dichter wird, so wie beim Auswaschen und Trocknen muss daher die Luft möglichst abgehalten werden, wodurch man den trockenen Niederschlag im günstigsten Fall als grün-weifses Pulver erhält. Wird der Niederschlag im luftleeren Raum über Chlorcalcium getrocknet, so hat er nach Mohr die Eigenschaft, sobald er mit der Luft in Berührung gebracht wird, unter Erglühen zu wasserfreiem Eisenoxyd zu verbrennen. Beim Glühen entwickelt er Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd, indem ein Theil der Kohlensäure durch das Eisenoxydul zersetzt wird. Als Rückstand bleibt ein schwarzes magnetisches Pulver, welches nach dem Erkalten in verschlossenen Gefäfsen sich an der Luft unter Erglühen oxydiren soll. Der Spatheisenstein, welcher sich an der Luft nur langsam oxydirt, lässt nach Döbereiner beim Glühen schwarzes Oxydoxydul von der Zusammensetzung $3 FeO . Fe_2O_3$ zurück, indem aus $5 FeO . CO_2$ sich dabei 4 At. Kohlensäure und 1 At. Kohlenoxyd entwickeln. Nach Glasson ist das Verhältniss des Gemenges von Kohlensäure und Kohlenoxyd = 5 : 1 und das zurückbleibende Eisen-

[1]) Comptes rendus, T. XXVII, p. 269.

oxydoxydul nach der Formel $4\,FeO\,.\,Fe_2O_3$ zusammengesetzt. Das kohlensaure Eisenoxydul wird von kohlensäurehaltigem Wasser aufgelöst, indem ein lösliches Salz, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $FeO\,.\,2\,CO_2$, entsteht, und kommt in dieser Form in den sogenannten Eisen- oder Stahlwässern vor, welche sich durch ihren tintenartigen Geschmack auszeichnen. In geringer Menge findet es sich in fast allen in der Natur vorkommenden kohlensäurehaltigen Wässern. Man kann eine solche Lösung erhalten, entweder durch Auflösen des Niederschlages in Kohlensäure-Wasser, oder indem man metallisches Eisen damit zummenbringt, welches sich unter Wasserstoffentwickelung darin auflöst. Das Eisen wird aus ihr schon durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. An der Luft wird sie rasch zersetzt, unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat; beim Erhitzen entweicht Kohlensäure und das Eisen wird als grünlicher, alsbald braun werdender Niederschlag abgeschieden.

Das kohlensaure Eisenoxydul wird häufig als Arzneimittel benutzt und führt als solches die Namen *Ferrum carbonicum*, *Crocus martis apertivus*, *Ferrum hydricum* etc., worunter, wie die Namen schon zum Theil andeuten, Präparate zu verstehen sind, die mehr oder weniger aus Eisenoxydhydrat bestehen. Diese Präparate sind aber um so besser, je mehr unverändertes kohlensaures Eisenoxydul sie enthalten, weil dieses in verdünnter Säure, also auch in der Säure des Magensaftes, leichter löslich und also wirksamer ist wie das Eisenoxydhydrat. Man hat sich viel bemüht, Methoden aufzufinden, durch welche die Umwandlung in Eisenoxydhydrat bei der Bereitung möglichst verhindert wird. Nach Mohr [1]) erreicht man diesen Zweck am besten durch folgendes Verfahren: 17 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron werden in etwa der vierfachen Menge Wasser aufgelöst, und die klare Lösung in einem gusseisernen Kessel zum Kochen erhitzt. Der kochenden Flüssigkeit werden nach und nach 10 Th. reiner Eisenvitriol in Krystallen hinzugefügt, wobei jedesmal ein Aufbrausen durch entweichende Kohlensäure eintritt. Den weifsen oder grünlichen Niederschlag lässt man sich setzen, giefst die Flüssigkeit ab und bringt ihn dann auf ein leinenes Tuch oder in einen leinenen Sack, in welchem er möglichst rasch mit kochendheifsem Wasser ausgewaschen wird, mit der Vorsicht, dass man das Wasser nie ganz ablaufen und den Niederschlag trocken werden lässt. Sobald das abfliefsende Wasser nicht merklich mehr auf Schwefelsäure reagirt, schlägt man die Zipfel des Tuchs zusammen, bindet dieselben oder den oberen Theil des Sacks mit starkem Bindfaden zu, und sucht dann durch Aufhängen und Drücken mit den Händen von oben nach unten noch mehr Wasser auszupressen, wodurch der Niederschlag bald so trocken wird, dass er die Presse verträgt. Man presst ihn nun aus, indem man die Presse langsam zuschraubt, bis er einen festen Kuchen bildet. Diesen trocknet man entweder an der Luft, wie es gewöhnlich geschieht, oder man vermischt ihn, nach Mohr's Vorschlag, mit $1/_{40}$ vom Gewicht des angewandten Eisenvitriols Gummi oder Zucker und so viel Wasser, dass er wieder vollkommen benetzt wird, knetet das Ganze gut durch einander und lässt es dann in warmer Luft austrocknen. Durch das Gummi oder den Zucker wird die Oxydation des Präparats in sehr wirksamer Weise verhindert, während der

[1]) Commentar zur preufs. Pharmakopoe p. 429.

Zusatz so gering ist, dass die verordnete Dosis deshalb nicht gröfser genommen zu werden braucht, wie es bei dem von Becker vorgeschlagenen *Ferrum carbonicum saccharatum* der Fall ist, zu welchem der ausgepresste Kuchen mit dem gleichen Gewicht Zucker vermischt wird. Das Mohr'sche Präparat hat eine grau-grüne Farbe und behält seine Kohlensäure auch bei der Aufbewahrung.

Kohlensaures Kadmiumoxyd: $CdO . CO_2$, durch Fällung eines auflöslichen Kadmiumsalzes mit kohlensauren Ammoniak erhalten, bildet ein weifses, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver. Nach Lefort [1]) besteht dasselbe aus $2(CdO . CO_2) + aq.$, woraus das Wasser erst zwischen 80° und 120° entweicht. Beim stärkeren Erhitzen verliert es Kohlensäure, und geht in braunes Oxyd über. Letzteres zieht aus der Luft allmälig Kohlensäure an, und verwandelt sich wieder in weifses kohlensaures Salz. — Das kohlensaure Kadmiumoxyd kommt in der Natur mit dem kohlensauren Zinkoxyd gemengt, im Galmei vor, jedoch stets nur in äufserst geringen Mengen (s. Kadmium).

Kohlensaures Kali. 1) Einfach oder neutrales, $KO . CO_2$. Dieses wichtige, viel gebrauchte Salz wird im Grofsen gewonnen durch Ausziehen der Asche von Holz oder überhaupt von kalihaltigen Pflanzen mit Wasser, Abdampfen der Lauge und Calciniren des Rückstandes zur Zerstörung beigemengter organischer Stoffe. Es wird in diesem Zustande Potasche (*Kali carbonicum crudum*, *cineres clavellati*) genannt und ist unter diesem Namen in einem besonderen Artikel abgehandelt. Die Potasche enthält jedoch aufser kohlensaurem Kali gewöhnlich eine beträchtliche Menge anderer Stoffe und ist daher als ein sehr unreines kohlensaures Kali anzusehen. Die gröfste Menge unter den Verunreinigungen bildet gewöhnlich das schwefelsaure Kali, und demnächst Chlorkalium und kieselsaures Kali; in geringerer Menge und nicht immer finden sich darin phosphorsaures und mangansaures Kali, Natronsalze, zuweilen Schwefelkalium, doppeltkohlensaures Kali, Aetzkali, und aufserdem immer mehr oder weniger in Wasser unlösliche Theile von Asche, Kohlenstückchen, Steinchen aus dem Calcinirofen etc. Man kann diese Stoffe bis zu einem gewissen Grade von dem kohlensauren Kali abscheiden und dadurch aus der Potasche ein um vieles reineres Salz darstellen, welches gereinigte Potasche, gereinigtes kohlensaures Kali (*Kali carbonicum depuratum*) genannt wird. Das Verfahren dazu, wie es häufig angewendet wird, besteht darin, dass man die rohe Potasche mit ihrem gleichen Gewicht oder noch weniger Wasser anrührt, die Mischung ohne Erwärmen unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang stehen lässt, dann die Lösung von dem Ungelösten abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Das in der Potasche enthaltene kohlensaure Kali wird nämlich, da dasselbe bei 12°,5 nur 0,9 seines Gewichts Wasser zur Lösung erfordert, von der angewendeten Wassermenge vollständig aufgelöst, während der gröfste Theil des schwefelsauren Kali's und ein Theil des Chlorkaliums von dem kalten Wasser nicht mit gelöst werden. Das Product ist daher zwar weit reiner, als die Potasche, es ist indess nicht so rein, wie es erhalten werden kann, und aufserdem erleidet man bei diesem Verfahren einen Verlust, indem der voluminöse Rückstand auf dem Filter eine beträchtliche Menge der

[1]) Comptes rendus, T. XXVII, p. 268.

Lösung einschliefst, die nicht durch Auswaschen gewonnen werden kann, wenn man nicht das Salz mit mehr schwefelsaurem Kali und Chlorkalium verunreinigen will. Besser ist es, die Potasche in einem blanken eisernen Kessel — Gefäfse von Glas oder Porcellan werden, wenigstens bei den reineren Präparaten, am besten vermieden, weil sie mehr oder weniger angegriffen werden, und zur Verunreinigung des Salzes mit Kieselsäure Veranlassung geben — mit ihrem doppelten Gewicht Wasser zu erhitzen, so dass alles Lösliche gelöst wird, die Flüssigkeit durch weifses Fliefspapier oder gebleichte Leinwand von dem Ungelösten abzufiltriren, und dann bis zu einem gewissen Grade abzudampfen und einige Tage an einen kalten Ort zu stellen, so dass das schwefelsaure Kali herauskrystallisirt, von welchem die Lauge dann mit geringerem Verlust abgegossen werden kann. Wird die Flüssigkeit so weit abgedampft, dass sie nach dem Erkalten ganz oder fast ganz mit kohlensaurem Kali gesättigt seyn würde, so scheidet sich das schwefelsaure Kali beim Hinstellen fast vollständig aus, weil dasselbe in einer solchen Flüssigkeit noch viel schwerer löslich ist als in Wasser. Wird das Abdampfen dagegen zu weit fortgesetzt, so krystallisirt auch wasserhaltiges kohlensaures Kali ($KO.CO_2 + 2aq.$), es ist daher nicht leicht, den Punkt, wo das Abdampfen unterbrochen werden muss, richtig zu bestimmen. Am angemessensten dürfte es seyn, das Abdampfen fortzusetzen, bis sich eine gewisse Menge schwefelsaures Kali als weifses sandartiges, ein stofsendes Kochen veranlassendes Pulver ausgeschieden hat, und man nach der Menge und dem Gehalt der angewandten Potasche annehmen kann, dass die Lauge nahezu mit kohlensaurem Kali gesättigt ist, und dann die Flüssigkeit einige Tage hinzustellen. Wenn sie nun nach dem Uebersättigen mit Salzsäure durch Chlorbaryum noch stark gefällt wird, so wird sie nochmals abgedampft und hingestellt, damit noch mehr schwefelsaures Kali auskrystallisirt etc. So lange das Ausgeschiedene aus einer körnigen, schweren, sandartigen Masse oder aus kleinen harten Krystallen besteht, ist es blofs schwefelsaures Kali; hat sich dagegen auch eine lockere, aus rhombischen Tafeln oder Octaëdern bestehende Krystallmasse ausgeschieden, die schon von wenigem zugesetzten Wasser gelöst wird, so ist dies kohlensaures Kali. In diesem Fall ist die abgegossene Lauge möglichst von schwefelsaurem Kali befreit. Das ausgeschiedene kohlensaure Kali kann in etwas Wasser aufgelöst, und die Lösung, welche nun auch wieder mehr schwefelsaures Kali enthält, bei einem neuen Einkochen von Potaschelösung mit zugesetzt werden. Wird die Lauge nun ohne Weiteres zur Trockne verdampft, so erhält man ein Product, welchem noch der ganze Gehalt an Chlorkalium und kieselsaurem Kali, so wie die anderen löslichen Salze der Potasche beigemengt sind. Man kann das kohlensaure Kali indess noch von einem grofsen Theil dieser Stoffe auf die (von Mayer angegebene) Weise befreien, dadurch dass man es aus der Flüssigkeit krystallisiren lässt, und dann von der Mutterlauge abfiltrirt, in welcher die übrigen Salze ihrer geringeren Menge wegen gelöst bleiben. Die Lauge wird in diesem Fall weiter eingekocht, bis auf der Oberfläche eine starke Salzhaut entsteht und eine Probe sich beim Erkalten in einen dicken Krystallbrei verwandelt, dann lässt man sie unter Umrühren erkalten, bringt die Masse in einen Spitzbeutel, und sucht die Mutterlauge durch Abtropfenlassen, Waschen mit wenig kaltem Wasser und Auspressen möglichst zu entfernen. Sie enthält natürlich noch viel kohlensaures

Kali und muss zu solchen Zwecken, wozu ein unreines kohlensaures Kali genügt, verbraucht werden. Das im Spitzbeutel enthaltene kohlensaure Kali wird in einem Gefäfs von Eisen, Silber oder Platin ausgetrocknet, bis es sich in ein staubiges Pulver verwandelt hat. Man kann es zwar durch nochmaliges Auflösen und Krystallisiren noch mehr reinigen, aber nur auf Kosten seiner Quantität, da in der Mutterlauge wieder viel gelöst bleibt, und es dürfte dies wohl nicht als zweckmäfsig erscheinen, da das Salz doch nicht ganz rein werden, sondern immer noch Chlorkalium und kieselsaures Kali enthalten würde. Dem Gehalt an letzterem verdankt die gereinigte Potasche die Eigenschaft, in klar filtrirter Lösung bei der Aufbewahrung wieder Flocken von Kieselsäure abzuscheiden. Nach Artus soll man das Salz durch 24stündiges Hinstellen in wässeriger Lösung (in dem gleichen Gewicht Wasser) mit $1/4$ Kohlenpulver von der Kieselsäure befreien können.

Ein reineres kohlensaures Kali, wie das aus Potasche, gewinnt man durch Glühen von Weinstein. Das so dargestellte Salz wird oft Weinsteinsalz, *Sal tartari*, *Kali carbonicum e Tartaro*, genannt. Man macht es entweder aus Weinstein allein, oder aus einem Gemenge von Weinstein und Salpeter. Im erstern Fall wird gereinigter Weinstein — roher Weinstein giebt wegen seines Gehaltes an stickstoffhaltigem Ferment Veranlassung zur Bildung von Cyankalium — in einem eisernen, silbernen oder Platintiegel geglüht, so dass er volkommen zersetzt wird. Man kann auch, ohne dass das Salz Kieselsäure aufnimmt, einen irdenen Tiegel nehmen, wenn man denselben, nach Wackenroder, mit Stärkemehl ausstreicht. Will man den Weinstein mit Salpeter anwenden, in welchem Falle der Salpeter[1]) chlorfrei seyn muss, wenn das Product kein Chlor enthalten soll, so nimmt man 2 Thle. des ersteren auf 1 Thl. des lezteren, mengt die beiden Stoffe im zuvor getrockneten und gepulverten Zustande, und trägt das Gemenge entweder portionenweise in einen glühenden eisernen Tiegel, so dass es jedesmal abbrennt, oder bildet daraus in einem eisernen Kessel einen kegelförmigen Haufen, und zündet diesen durch Berührung mit einer glühenden Eisenstange an, worauf er der ganzen Masse nach abbrennt. Das Gefäfs muss hierbei geräumig seyn und kann mit einem Deckel versehen werden, damit nicht durch die entwickelten Gase ein Theil der Masse weggeschleudert wird. Der Rückstand bildet eine lockere Masse, durch Kohle grauschwarz gefärbt, da der Salpeter bei dem angegebenen Verhältniss nicht hinreicht, alle Kohle zu oxydiren. Man hat darauf zu sehen, dass alle Theile der Masse wirklich ins Glühen kommen, weil sonst halbzersetzte organische Materie vorhanden ist, welche nachher die Lauge braun färbt, und auch salpetrigsaures Kali (nach Wackenroder auch Cyankalium, selbst bei Anwendung von reinem Weinstein) vorhanden seyn kann. Am besten ist es daher, die Masse nachher noch zum schwachen Glühen zu erhitzen. Das auf die eine oder andere Art erhaltene Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle wird mit warmem Wasser ausgelaugt. Enthielt der angewendete Weinstein weinsteinsauren Kalk, so findet man nun in der erhaltenen Lösung kohlensauren Kalk, welcher als Doppelsalz mit kohlensaurem Kali vorhanden zu seyn scheint, und durch Zusatz eines oxalsau-

[1]) Man kann auch durch Verpuffen von Salpeter mit Kohle kohlensaures Kali darstellen, ein Product, welches früher *Nitrum fixum* genannt wurde, und gewöhnlich salpetrigsaures Kali und aufserdem die Beimengungen der Kohle enthält.

ren Salzes, nach Mohr, erst dann angezeigt wird, wenn man zuvor mit Essigsäure neutralisirt hat. Diesen Kalkgehalt vermeidet man am besten durch Anwendung eines möglichst reinen Weinsteins, ist er aber vorhanden, so kann man ihn, nach Wackenroder, einigermafsen auf die Weise beseitigen, dass man die Masse vor dem Ausziehen mit Wasser einige Zeit der Kellerluft aussetzt oder etwas kohlensaures Ammoniak zufügt (wodurch aber zweifach-kohlensaures Kali entsteht), wobei der Kalk (durch Anziehen von Kohlensäure?) unlöslich wird, dass man ferner die filtrirte Lösung einige Tage hinstellt, wobei kohlensaurer Kalk sich in kleinen Krystallen auscheidet, und dass man das Salz nach dem Abdampfen zur Trokne wieder auflöst, wobei kohlensaurer Kalk ungelöst bleibt. Auch empfiehlt er die kohlige Masse nicht lange auszuwaschen, weil der kohlensaure Kalk sich vorzüglich erst dann auflöst, wenn das kohlensaure Kali schon gröfstentheils ausgelaugt ist. Immerhin ist das aus Weinstein dargestellte Salz meist nicht volkommen rein, sondern enthält gewöhnlich Spuren sowohl von Kalk, wie von Talkerde, Chlor und Kieselsäure. Es ist überhaupt schwer, kohlensaures Kali von vollkommner Reinheit darzustellen, so viele Methoden auch dazu vorgeschlagen sind. Nach Berzelius wird krystallisirtes doppelt-kohlensaures Kali im Silber- oder Platintiegel erhitzt, so dass die Hälfte der Kohlensäure fortgeht. Die wieder erkaltete Masse wird mit Wasser behandelt, wobei Kieselsäure ungelöst bleibt, die durch das Erhitzen ihre Auflöslichkeit verloren hat, die Lösung filtrirt und zur Trockne verdampft. Damit die Kieselsäure wirklich ungelöst bleibt, darf das Erhitzen nicht bis zum Glühen gehen, weil sie dabei wieder kieselsaures Kali bilden würde. Nach Wackenroder bereitet man essigsaures Kali durch Fällen von Bleizucker mit schwefelsaurem Kali, dampft die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne ab, und erhitzt den Rückstand bis zur Zersetzung in einem silbernen Tiegel, worauf das kohlensaure Kali durch Wasser ausgezogen wird. Dieses Verfahren dürfte ein recht reines Product geben. Landmann wendet ebenfalls essigsaures Kali an, löst dasselbe aber in Weingeist und schlägt daraus durch hineingeleitete Kohlensäure kohlensaures Kali nieder. Duflos bereitet aus gereinigter Potasche, durch Krystallisation aus der Lauge abgeschieden, durch Verbindung mit Oxalsäure und wiederholte Krystallisation des Salzes reines zweifach-oxalsaures Kali und zersetzt dasselbe durch Glühen. Nach Mohr lässt man das Weinsteinsalz aus Wasser krystallisiren, wobei die beigemengten Stoffe ihrer geringen Menge wegen vollständig in der Mutterlauge bleiben. Wenn man dieses Verfahren noch einmal wiederholt, so erhält man das Salz vollkommen rein. Die Mutterlaugen geben durch Abdampfen ein kohlensaures Kali von wenigstens derselben Reinheit, wie gereinigte Potasche.

Das kohlensaure Kali bildet ein weifses Pulver oder weifse zusammengebackene Stücke von 2,2642 specif. Gew.; im wasserfreien Zustande hat man es bis jetzt noch nicht krystallisirt erhalten. Es schmeckt und reagirt stark alkalisch, ohne jedoch, wie das reine Kali, sehr scharf und ätzend zu seyn, weshalb man es früher mildes vegetabilisches Alkali nannte. Es lässt sich in starker Rothglühhitze schmelzen, und in der Weifsglühhitze verdampft es. Die Kohlensäure verliert es durch Glühen für sich nicht, aber beim Glühen in Wasserdampf wird dieselbe (jedoch wahrscheinlich nur langsam und unvollständig) ausgetrieben und Kalihydrat gebildet; beim heftigen Glühen mit Kohle bildet es Kohlenoxydgas und Kalium.

An der Luft zieht es schnell Wasser an und zerfliefst zu einer ölartigen Flüssigkeit, dem sogenannten Weinsteinöl, oder *oleum tartari per deliquium* der ältern Chemiker. Es erfordert nach Osann 105 Th. Wasser bei 3°, 0,962 Th. bei 6°, 0,9 Th. bei 12°,6, 0,747 Th. bei 26°, und 0,49 Th. bei 70° zur Lösung. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt es als Salz mit 2 At. Wasser, welches bei langsamer Ausscheidung lange rhomboidale, oft trübe Tafeln oder rhombische an den Endecken abgestumpfte Octaëder bildet, die an der Luft sogleich zerfliefsen. In Weingeist ist es unlöslich und man benutzt es zuweilen, um denselben zu entwässern.

2) Doppelt oder zweifach-kohlensaures Kali, *Bicarbonas kalicus, Kali bicarbonicum, Kali carbonicum acidulum*, $KO.2CO_2 + HO$ oder $KO.CO_2 + HO.CO_2$, bildet sich, wenn man auf das neutrale Salz Kohlensäure wirken lässt. Man kann es auf die Weise darstellen, dass man in eine concentrirte Lösung desselben Kohlensäuregas leitet, wobei es sich in kleinen Krystallen ausscheidet, da es in Wasser weit schwerer löslich ist, wie das einfach-kohlensaure Kali. Dabei geht indess viel Kohlensäure verloren, weil sie nicht rasch genug absorbirt wird, und die Röhre verstopft sich leicht durch das ausgeschiedene Salz, welches überdies wegen der Bewegung der Flüssigkeit nur kleine unvollkommne Krystalle bildet. Besser ist es, die Kohlensäure blofs auf die Oberfläche der Flüssigkeit wirken zu lassen, wodurch man das Salz in ausgebildeten Krystallen erhält. Man kann dazu die bei der Gährung entwickelte Kohlensäure benutzen, indem man das Salz z. B. in einer flachen Schale über gährende Branntweinmaische stellt. Bietet sich dazu keine Gelegenheit dar, so kann man den im Art. Kohlensäure beschriebenen nach Art des Platinfeuerzeugs eingerichteten Kohlensäure-Entwickelungs-Apparat von Mohr anwenden, indem man die Lösung des kohlensauren Kali's in eine grofse Flasche bringt, und die Kohlensäure bis dicht an die Oberfläche der Flüssigkeit leitet. Die Flasche wird dabei im Anfange offen gelassen, bis die Luft gröfstentheils ausgetrieben ist, dann aber mittelst eines Korks, durch welchen das Zuleitungsrohr hindurch geht, verschlossen, worauf die Kohlensäure sich fernerhin nur in dem Maafse entwickelt, wie sie von der Flüssigkeit absorbirt wird. Das Zuleiten der Kohlensäure wird fortgesetzt, so lange die Menge der Krystalle sich noch vermehrt, die man dann von der Mutterlauge trennt, mit kaltem Wasser abspült und zwischen Fliefspapier trocknet. Aus der Mutterlauge kann man durch Verdunsten in gelinder Wärme noch mehr Krystalle erhalten, das Salz wird indess dabei leicht zersetzt, weshalb es besser ist, sie zu einem geringeren Volumen abzudampfen und dann wieder mit Kohlensäure zu behandeln. Das anzuwendende kohlensaure Kali muss möglichst frei von Kieselsäure seyn, weil diese beim Hineinleiten der Kohlensäure abgeschieden und dem Bicarbonat beigemengt wird, von welchem sie sich nur unvollkommen durch Abschlämmen trennen lässt. Weil die Kohlensäure von dem aufgelösten Salz nur langsam absorbirt wird, so empfiehlt Wöhler, dasselbe im porösen, nur wenig befeuchteten Gemenge mit Kohle, nämlich als verkohlten Weinstein, anzuwenden. Man befeuchtet denselben mit etwas Wasser und bringt ihn in ein Glas, in welches die Röhre zum Einleiten der Kohlensäure vorher schon eingesenkt wurde, so dass er locker um die Röhre herumliegt. Beim Zuleiten der Kohlensäure wird dieselbe unter starker Erhitzung absorbirt, so dass es nöthig ist,

das Gefäfs durch kaltes Wasser abzukühlen. Wenn die Absorption beendet ist, wird das Salz bei höchstens 60° in möglichst wenig Wasser aufgelöst, die Lösung warm filtrirt und abgekühlt, worauf das Bicarbonat krystallisirt. — Will man zugleich essigsaures Kali bereiten, so kann man das Salz auf die Weise darstellen, dass man einer concentrirten und auf 50° bis 60° erwärmten Lösung von kohlensaurem Kali so viel Essigsäure zusetzt, dass nur ungefähr die Hälfte des Kali's davon gesättigt wird, wobei die frei werdende Kohlensäure von der andern Hälfte des kohlensauren Kali's aufgenommen wird. Die Säure wird dabei allmälig zugesetzt, am besten dadurch, dass man sie mittelst einer Trichterröhre bis auf dem Boden des Gefäfses giefst, und die Flüssigkeit umrührt. Das zweifach-kohlensaure Kali krystallisirt beim Erkalten heraus, und die Mutterlauge kann dann mit Essigsäure gesättigt und weiter benutzt werden. Das kohlensaureKali kann auch durch Erwärmen in der Lösung mit kohlensaurem Ammoniak in Bicarbonat verwandelt werden, dieses Verfahren scheint aber keine besondere Vortheile darzubieten.

Das zweifach-kohlensaure Kali bildet wasserhelle Krystalle, die ziemlich grofs erhalten werden können und deren Grundform eine gerade rhomboidische Säule ist. Es schmeckt etwas laugenhaft, jedoch nicht scharf, und reagirt schwach alkalisch. An der Luft erleidet es keine Veränderung. Von kaltem Wasser erfordert es 4 Th., von kochendem $^5/_6$ Th. und von heifsem Weingeist 1200 Th. zur Lösung. Durch stärkeres Erhitzen verliert es die Hälfte der Kohlensäure nebst dem Wasser und verwandelt sich in das neutrale Salz. Ist es in Wasser gelöst, so verliert es die Kohlensäure weit leichter, nicht blofs beim Kochen, sondern auch schon partiell beim Verdunsten in gelinder Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum.

3) Anderthalb-kohlensaures Kali, $2KO.3CO_2$, vielleicht mit Wasser verbunden, erhält man, nach Berzelius, wenn man einer 60° warmen Lösung von 100 Th. neutralem kohlensauren Kali 131 Th. fein zerriebenes Bicarbonat zusetzt und die Flüssigkeit dann erkalten lässt, worauf es herauskrystallisirt. Die Krystalle sind zerfliefslich. Früher glaubte man, dass die Lösung des Bicarbonats beim Erhitzen nur $^1/_4$ ihres Kohlensäuregehalts verliere und dann dieses Salz enthalte, Rose hat aber gefunden, dass beim wiederholten Verdunsten dieser Lösung im Vacuum fortwährend Kohlensäure entweicht, bis das Salz in einfach kohlensaures Kali übergegangen ist, und dass dabei in einer gewissen Periode das Bi- und das Monocarbonat getrennt heraus krystallisiren.

Kohlensaurer Kalk. 1) Neutraler, $CaO.CO_2$, kommt in der Natur in gröfster Menge und Verbreitung vor, als Kalkspath, Arragonit, Marmor, Kalkstein, Kreide etc., mit kohlensaurer Talkerde verbunden im Braunspath und Dolomit, mit kohlensaurem Baryt im Barytocalcit, mit Thon gemengt im Mergel, ferner als Hauptbestandtheil der Muschel- und Eierschalen, mit phosphorsaurem Kalk in den Knochen etc. Er findet sich indess selten ganz rein; gewöhnlich enthält er kleinere oder gröfsere Mengen von kohlensaurer Talkerde und kohlensaurem Eisen- und Manganoxydul, welche Stoffe mit dem Kalkspath isomorph sind, ferner oft Beimengungen von Thon, Kieselsäure, Eisenoxyd, Kohle oder bituminösen Stoffen, geringe Mengen von kohlensaurem Kali und Natron, Chlorkalium, Chlornatrium, phosphorsaurem Kalk oder Eisenoxyd etc. (vergl. die Artikel Kalk und Kalkstein.) Am reinsten sind der Kalk-

spath und der weifse Marmor, aber auch diese enthalten nicht selten Spuren der genannten kohlensauren Salze.

Der in der Natur vorkommende kohlensaure Kalk bietet eins der merkwürdigsten Beispiele von Dimorphie dar. Er krystallisirt nämlich theils in Rhomboedern, sechsseitigen Säulen mit oder ohne rhomboedrische Zuspitzung und in vielen andern Formen, die dem hexagonalen System angehören und sich nach den Flächen der Grundform, eines stumpfen Rhomboeders, spalten lassen, und wird dann Kalkspath genannt; theils, jedoch weit weniger häufig, in Formen des rhombischen Systems, in welchem Fall er Arragonit genannt wird. Der Arragonit ist mit kohlensaurer Strontianerde (Strontianit) isomorph und führt auch häufig einen geringen Gehalt an kohlensaurer Strontianerde. Wird ein Arragonitkrystall zum schwachen Glühen erhitzt, so schwillt er blumenkohlartig auf und zerfällt zu einem weifsen Pulver, indem die Theilchen die Anordnung zum rhombischen System aufgeben und die Kalkspath-Form annehmen. In dem zerfallenen Arragonit nimmt man durch Vergröfserung zuweilen deutliche Kalkspath-Rhomboeder wahr. Das specif. Gewicht des Arragonits, 2,8 bis 2,9, geht dabei zugleich in das des Kalkspaths, 2,70 bis 2,72 über.

Künstlich erhält man reinen kohlensauren Kalk, indem man einen möglichst reinen Kalkstein oder gebrannte Austerschalen in Salpetersäure auflöst, aus der Lösung durch Ammoniak das etwa vorhandene Eisenoxyd, Thonerde, phosphorsauren oder kieselsauren Kalk niederschlägt, und die filtrirte Flüssigkeit dann mit kohlensaurem Ammoniak fällt. Dadurch wird reiner kohlensaurer Kalk abgeschieden, da etwa vorhandene Talkerde durch kohlensaures Ammoniak nicht gefällt wird. Man kann übrigens die Talkerde auch vorher durch Zusatz von etwas Kalkmilch niederschlagen. Der in der Kälte gefällte kohlensaure Kalk bildet anfangs einen lockeren voluminösen Niederschlag, der vielleicht aus der unten angeführten Verbindung besteht; dieser Niederschlag zieht sich aber bald zusammen, und verwandelt sich dabei, wie G. Rose gefunden hat, in lauter kleine durch das Mikroskop erkennbare Kalkspath-Rhomboeder. Geschieht die Fällung dagegen mit siedend heifsen Auflösungen, so bildet sich sogleich ein dichter Niederschlag, aber die kleinen Krystalle, woraus derselbe besteht, haben die Form des Arragonits. In gleicher Weise nimmt der kohlensaure Kalk, wenn er sich aus seiner Auflösung in kohlensäurehaltigem Wasser durch freiwilliges Verdunsten ausscheidet, die Form des Kalkspaths an, während der durch Verdunsten in der Wärme abgeschiedene die Arragonitform besitzt. Vielleicht ist der in der Natur vorkommende Arragonit auch aus einer solchen Auflösung entstanden, welche durch Berührung mit heifsem Gestein erhitzt wurde, während die Kalkspathkrystalle sich aus einer kalten Auflösung bildeten. Berzelius hat auch gefunden, dass der aus den heifsen Karlsbader Quellen sich absetzende kohlensaure Kalk (sog. Sprudelstein) die Arragonitform besitzt. Wird der in der Wärme gebildete Niederschlag rasch ausgewaschen und getrocknet, so erhält er sich unverändert; lässt man ihn aber in der Flüssigkeit, so erhalten die kleinen Arragonitkrystalle nach und nach Risse und verwandeln sich unter Beibehaltung ihrer äufsern Form in rhomboedrische Kalkspathkrystalle. Das specif. Gew. des unveränderten Arragonit-Niederschlages fand Rose auch = 2,909, das des so veränderten Niederschlages dagegen = 2,72.

Wenn der in der Kälte gebildete voluminöse Niederschlag krystalli-

nisch wird, so schliefsen die Krystalle, nach Berzelius, Mutterlauge in sich ein, welche nicht durch Auswaschen entfernt werden kann, und die Krystalle haben eine solche Cohäsion, dass das eingeschlossene Wasser selbst nicht bei 190° sie zu sprengen und zu entweichen im Stande ist. Schlägt man daher kohlensauren Kalk aus Chlorcalcium durch überschüssiges kohlensaures Ammoniak nieder, so enthält der Niederschlag Salmiak, welcher nicht ausgewaschen werden kann. Durch Fällung aus salpetersaurer Kalkerde und Erhitzen des Niederschlages nach dem Trocknen erhält man dagegen ein reines Product, weil das salpetersaure Ammoniak schon bei geringerer Hitze sich zersetzt und eine grofse Menge Gas entwickelt, welches die Krystalle sprengt und entweicht.

Der kohlensaure Kalk ist in reinem Wasser etwas löslich; nach Fresenius erfordert er 10601 Th. kaltes, 8834 Th. kochendes Wasser, aber 65246 Th. Ammoniak und kohlensaures Ammoniak enthaltendes Wasser zur Auflösung. Die Lösung und der befeuchtete kohlensaure Kalk selbst reagiren schwach alkalisch. Von Wasser, welches Kohlensäure enthält, wird er leichter aufgelöst. 1136 Th. mit Kohlensäure gesättigtes Wasser von 10° (1428 Th. von 0° C.) lösen 1 Th. kohlensauren Kalk (Lassaigne). Im frisch gefällten Zustande wird er von Salmiak und mehreren andern Ammoniaksalzen, auch von kohlensaurem Ammoniak, aufgelöst; die Lösungen bleiben beim Stehen theils klar, theils trüben sie sich. Durch Kochen mit Salmiaklösung wird er vollständig als Chlorcalcium aufgelöst, unter Entweichen von kohlensaurem Ammoniak. Durch starke Glühhitze verliert der kohlensaure Kalk die Kohlensäure und verwandelt sich in reine Kalkerde (Brennen des Kalkes). Der Erfolg hängt dabei sehr davon ab, ob der kohlensaure Kalk lockerer oder dichter ist, und ob das Glühen in einem Tiegel und überhaupt so vorgenommen wird, dass die glühende Masse immer von Kohlensäure umgeben ist, oder ob es frei zwischen glühenden Kohlen geschieht, wobei die ausgeschiedene Kohlensäure beständig durch den Luftstrom fortgetrieben wird. Im ersteren Fall ist nämlich zum Austreiben der Kohlensäure eine viel stärkere Hitze nöthig, als im letzteren, und wenn man kohlensauren Kalk in einem Tiegel fest einstampft und ihn dann einer rasch gesteigerten starken Glühhitze aussetzt, so geräth er, nach den Versuchen von Hall, sogar unter geringem, oft nur 6 Proc. betragenden Verlust an Kohlensäure ins Schmelzen, nach dem Erkalten eine körnige, dem Marmor ähnliche Masse bildend. Erhitzt man kohlensauren Kalk in einer Röhre, bis er anfängt Kohlensäure zu entwickeln, vermindert dann die Hitze so weit, dass die Entwickelung aufhört, und lässt nun Wasserdampf hindurchströmen, so fängt die Kohlensäureentwickelung wieder an, zum Beweis, dass die Kohlensäure in einem Strome von Wasserdampf leichter ausgetrieben wird. Das Brennen des Kalkes kann aber deshalb nicht, wie man hin und wieder wohl glaubt, dadurch befördert werden, dass man den Kalkstein mit Wasser befeuchtet, weil das Wasser bei der Hitze, womit die Kohlensäure zu entweichen beginnt, längst verdampft ist. Der Wasserdampf kann, nach Gay-Lussac, auch mit demselben Erfolg durch einen Luftstrom ersetzt werden, so dass es also nur darauf ankommt, die Kohlensäure, nachdem sie frei geworden, sogleich fortzuführen, und es den Anschein hat, als ob die noch gebundene Kohlensäure bei Umgebung mit Kohlensäuregas nicht so leicht entweichen könnte, wie in einem andern Gas, in ähnlicher Weise, wie Wasser in einem mit gesättigtem Wasserdampf gefüllten Raum nicht verdampfen kann,

in einem andern Gas von derselben Spannung dagegen, abgesehen von der Schnelligkeit der Dampfbildung, nicht am Verdampfen gehindert wird. Unter stärkerem Druck, z. B. in starke Gefäfse eingeschlossen, wird die Kohlensäure aus dem kohlensauren Kalk noch weniger leicht ausgetrieben, welches, im Verein mit dem Versuch von Hall, über die mögliche Bildung des Marmors Aufschluss giebt. Mit Kohle vermischt und geglüht, wird der kohlensaure Kalk schon bei geringerer Hitze ätzend, unter Entwickelung von Kohlenoxydgas. Beim Erhitzen mit Natrium wird er schwarz durch Ausscheidung von Kohle.

Der kohlensaure Kalk kann auch Krystalle bilden, welche Wasser enthalten, was von Becquerel zufällig entdeckt, von Pelouze näher untersucht wurde.* Sie bilden sich, nach Pelouze, wenn man den Kalk in einer concentrirten Lösung von Zucker, Milchzucker, Gummi oder Stärke auflöst und diese Flüssigkeit der Luft aussetzt, so dass der Kalk langsam Kohlensäure anzieht. Am besten nimmt man 1 Th. Kalk, 3 Th. Zucker und 6 Th. Wasser, kocht sie zusammen, filtrirt die Lösung und setzt sie dann einige Monate der Luft aus, wobei die Krystalle sich ausscheiden, die man mit kaltem Wasser abwäscht. v. Salm-Horstmar hat dieselben Krystalle in einer kupfernen Brunnenröhre aus dem Brunnenwasser abgesetzt gefunden. Sie bestehen, nach seinen und Pelouze's übereinstimmenden Analysen, aus $CaO.CO_2 + 5$ aq., und sind, nach Pelouze, sehr spitze Rhomboeder von 1,78 specif. Gewicht, nach Becquerel dagegen rhombische, durch zwei Flächen zugeschärfte Säulen, wie Arragonit, nach v. Salm-Horstmar unregelmäfsig sechsseitige Säulen. Unter 19° bis 20° bleiben sie sowohl an der Luft als unter Wasser unverändert, aber bei etwas gröfserer Wärme werden sie undurchsichtig und zerfallen zu einem weifsen Pulver, und wenn man sie auf einmal bis 30° erhitzt, verwandeln sie sich in einen Brei, der dann zu einem Pulver austrocknet. In Aether von 30° zerfallen sie zu einem weifsen Pulver, ebenso in wasserhaltigem Weingeist, aber kochender absoluter Alkohol entzieht ihnen blofs 2 At. Wasser, wobei sie ohne Aenderung ihrer Form undurchsichtig werden. Die zurückbleibenden Krystalle mit 3 At. Wasser verwittern an der Luft sehr schnell, und lassen sich nur unter 10° aufbewahren.

2) Saurer, wahrscheinlich zweifach-kohlensaurer Kalk, $CaO.2CO_2$, ist nur im aufgelösten Zustande bekannt, und entsteht durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Wasser, welches Kohlensäure enthält. Er ist schwer löslich, so dass, wenn man in gesättigtes Kalkwasser Kohlensäure leitet, um den zuerst gebildeten Niederschlag wieder aufzulösen, noch Wasser zugesetzt werden muss, um dies zu erreichen. Beim Vermischen eines aufgelösten Kalksalzes mit zweifach-kohlensaurem Alkali entsteht daher auch ein Niederschlag, wenn die Lösung nicht sehr verdünnt ist. Frei von überschüssiger Kohlensäure, reagirt das saure Kalksalz schwach basisch, bei Ueberschuss an Kohlensäure dagegen sauer. An der Luft und beim Erhitzen zersetzt es sich, unter Ausscheidung von kohlensaurem Kalk. Es spielt in der Natur eine wichtige Rolle, indem es sich überall bildet, wo kohlensaurer Kalk oder mancherlei kalkhaltige Gesteine, namentlich Silicate, mit kohlensäurehaltigem Wasser in Berührung kommen. Dadurch wird ein Theil der Verwitterungserscheinungen bedingt, während es andererseits in gröfserer oder geringerer Menge in fast alles auf der Erde vorkommende

Wasser eingeht, und durch Ausscheidung des kohlensauren Kalks zur Bildung von Kalktuff, Kalksinter, Tropfstein etc. Veranlassung giebt, und demnach ein Mittel zur Ortsveränderung des kohlensauren Kalks bildet. Es bedingt in gleicher Weise das Trübewerden des Wassers beim Erhitzen, die Bildung des Kesselsteins etc.

3) Halb-kohlensaurer Kalk mit Wasser, $2 CaO . CO_2 + HO$, oder, vielleicht richtiger, $CaO . CO_2 + CaO . HO$. Diese Verbindung bildet sich, nach Fuchs, wenn man gebrannten Kalk der Luft aussetzt. Während derselbe in trockener Luft (oder Kohlensäure) dieselbe kaum anzieht, absorbirt er, der gewöhnlichen Luft ausgesetzt, mit Schnelligkeit gleichzeitig Wasser und Kohlensäure, und verwandelt sich unter Zerfallen zu Pulver in diese Verbindung, die man gewöhnlich zerfallenen Kalk nennt. Sie giebt nach Fuchs durch Glühen einen gebrannten Kalk, der sich nicht unter starker Wärme-Entwickelung löscht, sondern in Wasser nur langsam und ohne bedeutende Temperaturerhöhung zu Pulver zerfällt. Bei gelindem Glühen verliert sie nur das Wasser und verwandelt sich in die Verbindung $2 CaO . CO_2$, die nach Fuchs sich auch bildet, wenn man gewöhnlichen kohlensauren Kalk einer mäfsigen Rothglühhitze aussetzt, welche ungefähr blofs die Hälfte der Säure austreibt, worauf der Rückstand (halbgebrannter Kalk) sich mit Wasser nicht löscht, aber damit erhärtet, indem die wasserhaltige Verbindung entsteht.

Kohlensaures Kobaltoxydul. Das neutrale Salz, $CoO . CO_2$, ist nicht bekannt. Fällt man eine Kobaltoxydullösung mit kohlensaurem Alkali, so wird Kohlensäure frei, und der Niederschlag ist eine Verbindung von kohlensaurem Kobaltoxydul mit Kobatoxydulhydrat. Nach Setterberg hat dieselbe, mag die Fällung warm oder kalt geschehen, eine rosenrothe Farbe und besteht aus $2 (CoO . CO_2) + 3 (CoO . HO) + aq.$, welche Formel auch Winkelblech fand. Nach Beetz entsteht nur in der Kälte eine rosenrother, in der Wärme dagegen ein violetter, oder, bei Ueberschuss an Alkali, ein blauer Niederschlag, der in der Kälte gebildete Niederschlag nimmt auch beim Waschen leicht einen Stich in's Violette an, indem er theils partiell in die blaue Verbindung übergeht, theils etwas Oxydul darin durch den Sauerstoff in Oxyd verwandelt wird. Für den rosenrothen Niederschlag fand er auch die von Setterberg angegebene Zusammensetzung. Wird dieser Niederschlag in Wasser vertheilt und Kohlensäure hineingeleitet, so löst er sich zu einer rosenrothen Flüssigkeit auf, aus welcher er sich beim Kochen wieder von unveränderter Farbe und Zusammensetzung abscheidet. Wird eine Kobaltoxydullösung mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak vermischt, so entsteht derselbe Niederschlag, und eben so, wenn man die Kobaltlösung mit zweifach-kohlensaurem Natron im Ueberschuss vermischt, und die von dem Niederschlag abfiltrirte rosenrothe Flüssigkeit kocht. Der dabei auf dem Filter bleibende Niederschlag ist auch rosenroth, besteht aber, nach Beetz, aus $2 (CoO . CO_2) + 2 (CoO . HO) + 3 aq.$ In Berührung mit Wasser geht er allmälig in die erstere Verbindung über und beim Kochen sogleich, weshalb Setterberg (welcher zweifach-kohlensaures Kali zur Fällung anwandte) auch nur die erstere Zusammensetzung fand. Er ist nach dem Auswaschen, ebenso wie der andere Niederschlag, frei von Alkali. Der bei Siedhitze durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron und Kochen mit demselben entstehende blaue Niederschlag besteht nach Beetz aus

$CoO.CO_2 + 3(CoO.HO) + aq$. Man erhält ihn auch, wenn man die rothen Niederschläge mit dem kohlensauren Alkali kocht. Das Kochen muss aber bei möglichstem Ausschluss der Luft, am besten in einer Wasserstoffatmosphäre, geschehen, weil der Niederschlag sonst grün wird durch Bildung einer Verbindung von Kobaltoxyd mit dem Alkali. Der violette Niederschlag, welcher in der Wärme bei nicht in grofsem Ueberschuss vorhandenem Fällungsmittel entsteht, ist blofs ein Gemenge der rothen und der blauen Verbindung.

Kohlensaures Kupferoxyd. 1) Neutrales, $CuO.CO_2$, ist für sich nicht bekannt. 2) Zweidrittel-kohlensaures Kupferoxyd mit Wasser, $3CuO.2CO_2 + HO$ oder $2(CuO.CO_2) + CuO.HO$, bildet das Mineral, welches den Namen Kupferlasur führt. Durch Mahlen desselben gewinnt man das als Farbe benutzte Bergblau, unter welchem Namen jedoch oft ein künstlich nachgemachtes Product vorkömmt, welches auf die Weise dargestellt werden soll, dass man eine gemischte Lösung von Kupfervitriol und Kochsalz mit Kalkmilch niederschlägt, und den grünen Niederschlag, welcher basisches Kupferchlorid ist, mit Kalilauge behandelt, und dann, oder auch ohne Behandlung mit Kali, mit Kalkbrei vermischt und an der Luft stehen lässt, wobei die Masse blau wird. Zur künstlichen Darstellung der reinen Verbindung scheint kein Verfahren bekannt zu seyn. 3) Halbkohlensaures Kupferoxyd mit Wasser, $2CuO.CO_2 + HO$ oder $CuO.CO_2 + CuO.HO$, findet sich natürlich als Malachit, und bildet zum Theil die Malerfarben, welche Berggrün und Braunschweiger Grün genannt werden, indem man unter Berggrün ursprünglich gemahlenen Malachit versteht. Gegenwärtig kommen unter diesem Namen oft arsenikhaltige Farben vor. Das wasserhaltige halb-kohlensaure Kupferoxyd bildet sich, wenn man ein aufgelöstes Kupferoxydsalz mit kohlensaurem Alkali vermischt. Dabei entwickelt sich Kohlensäure, und es entsteht in der Kälte ein grünlich-blauer Niederschlag. Wird derselbe rasch abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, ausgepresst und ohne Erwärmen getrocknet, so besteht er, nach Brunner, aus $CuO.CO_2 + CuO.HO + aq$. Wird er mit der Flüssigkeit oder im feuchten Zustande erwärmt, so verliert er das eine Wasseratom und seine Farbe wird grün, indem er in die Verbindung $CuO.CO_2 + CuO.HO$ übergeht. Im trockenen Zustande erleidet er diese Veränderung erst bei 110°. Man kann die Verbindung mit 2 At. Wasser auch krystallisirt erhalten, indem man die Flüssigkeit, aus welcher sich kohlensaures Kupferoxyd-Ammoniak (s. u.) abgesetzt hat, freiwillig verdunsten lässt; sie scheidet sich dabei als grünblaue Krystallkruste aus. Das Salz mit 1 At. Wasser, durch Fällung eines Kupfersalzes mit kohlensaurem Alkali in der Wärme dargestellt, bildet einen spangrünen krystallinischen Niederschlag, welcher vom Ueberschuss des Alkali's (und auch von freier Kohlensäure) in geringer Menge mit grüner Farbe gelöst wird. Beim Kochen mit Wasser verliert es, nach Brunner, zuerst sein Wasser und verwandelt sich in die Verbindung $2CuO.CO_2$, welche schwarz ist, aber bei fernerem Kochen verliert es auch Kohlensäure und nach 5 Tage lang fortgesetztem Kochen enthält es nur noch 1,88 Procent Kohlensäure und 1,25 Procent Wasser. Es entsteht auch, wenn man feuchtes Kupferoxydhydrat mit Kohlensäure in Berührung bringt, oder wenn man metallisches Kupfer der feuchten und kohlensäurehaltigen Luft aussetzt, wobei es den Kupferrost oder sogenannten Grün-

span bildet. 4) Drittel-kohlensaures Kupferoxyd mit Wasser, $3CuO . CO_2 + 2HO$ oder $CuO . CO_2 + 2(CuO . HO)$, erhält man, nach Favre, wenn man die Flüssigkeit, aus welcher sich das gleich anzuführende kohlensaure Kupferoxyd-Ammoniak abgesetzt hat, mit vielem Wasser verdünnt. Es scheidet sich dabei als blauer Niederschlag ab, welcher nach dem Waschen bei 50° bis 60° getrocknet werden kann, ohne sich zu verändern. Bei 110° verliert er Wasser und wird grün, und beim Kochen mit Wasser wird er schwarz.

Eine Verbindung von kohlensaurem Kupferoxyd mit Ammoniak von der Zusammensetzung $CuO . CO_2 + NH_3$ erhält man, nach Favre, wenn man das halbsaure Salz in concentrirtem kohlensauren Ammoniak auflöst und die tiefblaue Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volum Alkohol vermischt. Bei 24stündigem Stehen scheidet sie sich in dunkelblauen, im durchfallenden Licht etwas violetten nadelförmigen Krystallen aus, die oft 5 Centimeter lang werden. Diese Krystalle enthalten kein Wasser. Wasser zersetzt sie in kohlensaures Ammoniak und grünes basisch kohlensaures Kupferoxyd, welches sich zum Theil in ersterem auflöst. An der Luft zersetzt sich das Salz unter Abdunstung von Ammoniak und Kohlensäure und Zurücklassung von Kupferoxydul oder metallischem Kupfer. Das kohlensaure Ammoniak löst auch Kupferoxyd und, bei Luftzutritt, metallisches Kupfer auf, wahrscheinlich unter Bildung derselben Verbindung. — Das kohlensaure Kupferoxyd bildet ein Doppelsalz mit kohlensaurem Kali, nach Berzelius von der Zusammensetzung $KO . CO_2 + CuO . CO_2$, wenn man es in gelinder Wärme in zweifach-kohlensaurem Kali auflöst. Beim freiwilligen Verdunsten bildet es blaue Krystalle, die nach Döbereiner Octaëder sind. Einfach-kohlensaures Kali löst das kohlensaure Kupferoxyd nur in geringerer Menge auf. Mit kohlensaurem Natron und Ammoniumoxyd bildet es nach Berzelius ähnliche Doppelsalze. Schmelzendes kohlensaures Natron löst das Kupferoxyd zu einer durchsichtigen grünen Masse auf, die beim Erkalten weifs und undurchsichtig wird.

Kohlensaures Kupferoxydul ist, nach Colin, der gelbe Niederschlag, der in einer Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure durch kohlensaures Natron entsteht. Er muss im luftleeren Raum getrocknet werden, da er an der Luft sich in basisch-kohlensaures Kupferoxyd verwandelt. Nach L. Gmelin dagegen ist dieser Niederschlag blofs Kupferoxydulhydrat und wird beim Waschen mit Wasser ziegelroth.

Kohlensaures Lithion, $LiO . CO_2$. Um dieses Salz zu bereiten, wird, nach Berzelius, schwefelsaures Lithion mit essigsaurem Baryt ausgefällt, und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft und geglüht, oder man löst in einer concentrirten Lösung von Chlorlithium festes kohlensaures Ammoniak auf, so dass es im Ueberschuss vorhanden ist, und fügt dann noch zur Sättigung der freien Kohlensäure concentrirtes Ammoniak hinzu, wodurch kohlensaures Lithion gefällt wird, welches man mit Alkohol auswäscht. Nach letzterem Verfahren wird es leichter rein erhalten. Der dabei gelöst bleibende Antheil kann durch Abdampfen und Glühen wieder gewonnen werden, wobei er als Chlorlithium zurückbleibt. Das kohlensaure Lithion ist weifs, von schwach alkalischem Geschmack und deutlich alkalischer Reaction. Bei dunkler Glühhitze schmilzt es zu einem klaren Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Von Wasser erfordert es zur Auflösung sein 100faches Gewicht, und beim Verdunsten krystallisirt es in kleinen

säulenförmigen Krystallen, die an der Luft schwach verwittern, nach anderen Angaben in Würfeln. Es zersetzt die Ammoniaksalze und die Salze der Metalloxyde und Erden, und an Kalk und Baryt tritt es seine Kohlensäure ab. Von Wasser, welches Kohlensäure enthält, wird es leichter aufgelöst, als von reinem Wasser.

Kohlensaure Magnesia. 1) Neutrale, $MgO.CO_2$, kommt in der Natur als Mineral vor und wird dann Magnesit genannt. Der Magnesit ist theils erdig oder krystallinisch, theils deutlich krystallisirt, in ähnlichen Formen wie der Kalkspath. Er wird von Säuren nur in der Wärme und selbst dann nur langsam aufgelöst, weshalb Berzelius annimmt, dass die Magnesia darin in einer besonderen Modification enthalten sey, von gleicher Art, wie die, in welcher sie im Periklas vorkommt. In Verbindung mit anderen kohlensauren Salzen, namentlich mit denen von Kalk, Eisen- und Manganoxydul kommt die kohlensaure Magnesia aufserdem noch in vielen anderen Mineralien vor, so namentlich im Braunspath, Bitterspath, Dolomit, Sphärosiderit, Rhodochrosit etc. Sie lässt sich nicht auf die Weise darstellen, dass man ein aufgelöstes Magnesiasalz mit kohlensaurem Alkali niederschlägt, weil die kohlensaure Magnesia dabei sogleich durch das Wasser zersetzt wird, und die weiterhin beschriebenen Verbindungen von kohlensaurer Magnesia und Magnesiahydrat bildet. Um neutrale kohlensaure Magnesia zu erhalten, muss man den in einer Magnesialösung durch kohlensaures Kali hervorgebrachten Niederschlag nach dem Auswaschen in Wasser suspendiren und in die Mischung Kohlensäure leiten, bis der Niederschlag sich zu zweifach-kohlensaurer Magnesia aufgelöst hat. Wird diese Lösung dann in der Wärme abgedampft, so scheidet sich, indem die Hälfte der Kohlensäure entweicht, ein weifses krystallinisches Pulver aus, welches wasserfreie neutrale kohlensaure Magnesia ist. Durch das Mikroskop erkennt man, das dasselbe aus Krystallen von der Form des Arragonits besteht, die gröfser sind, als man sie auf gleiche Art von kohlensaurem Kalk bekommt (H. Rose). Lässt man die Lösung der zweifach-kohlensauren Magnesia dagegen bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten oder erhält man sie längere Zeit bei 50°, so besteht das Ausgeschiedene aus kleinen Krystallen von der Form sechsseitiger Prismen mit gerade angesetzten Endflächen, welche neutrale kohlensaure Magnesia mit 3 At. Wasser sind (Berzelius, Fritzsche). Dasselbe Salz erhält man auch, wenn man eine Bittersalzlösung mit aufgelöstem anderthalb- oder zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron vermischt und die klare Mischung stehen lässt. In warmer trockener Luft verwittert es zu wasserfreiem Salz, welches die Form der Krystalle beibehält, die dabei aber weifs und undurchsichtig werden. Es schmeckt und reagirt schwach alkalisch. Von Wasser wird es, nach Berzelius, zersetzt, wobei die unten sub 3) beschriebenen Verbindungen entstehen. Nach Fritzsche wird es durch kochendes Wasser nicht zersetzt. Lässt man eine möglichst gesättigte Lösung von kohlensaurer Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser in einem leicht bedeckten Gefäfse bei Winterkälte stehen, so bilden sich darin, nach Fritzsche, durchsichtige tafelförmige Krystalle, die aus neutraler kohlensaurer Magnesia mit 5 At. Wasser bestehen. Sie sind mit Krystallen des Salzes mit 3 At. Wasser untermischt, aber um so weniger, je niedriger die Temperatur ist. An der Luft verlieren sie langsam 2 At. Wasser und werden undurchsichtig, indem sie in das Salz mit 3 At. Wasser übergehen. Dasselbe erfolgt

schneller, wenn man sie mit Wasser erhitzt, bis sie undurchsichtig geworden sind und anfangen Kohlensäure zu entwickeln, und die Mischung dann in der Kälte stehen lässt, wobei in einigen Tagen ein Haufwerk von Krystallen des Salzes mit 3 At. Wasser anschiefst. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser werden sie in die unten sub 3) b angeführte Verbindung zersetzt.

Die kohlensaure Magnesia kann mit den kohlensauren Salzen der Alkalien Doppelsalze bilden. Kohlensaure Kali-Magnesia, bestehend aus $KO.2CO_2 + 2(MgO.CO) + 9aq.$, entsteht, wenn man eine concentrirte Auflösung von salpetersaurer Magnesia oder Chlormagnesium mit aufgelöstem zweifach-kohlensauren Kali vermischt und die Flüssigkeit stehen lässt. Es schiefst dabei innerhalb einiger Tage in regelmäfsigen grofsen Krystallen an. Bei 100° verliert es Krystallwasser und wird unter Beibehaltung seiner Form milchweifs. Durch Glühen wird es zersetzt und liefert als Rückstand ein Gemenge von Magnesia und kohlensaurem Kali. Wasser zersetzt es auf die Weise, dass zweifach-kohlensaures Kali und zweifach-kohlensaure Magnesia sich auflösen, und eine Verbindung von kohlensaurer Magnesia mit Magnesiahydrat ungelöst bleibt. Im Munde erleidet es durch den Speichel dieselbe Zersetzung und schmeckt daher nach einiger Zeit alkalisch, während es im Anfang geschmacklos ist (Berzelius). Nach Fritzsche ist der bei der Zersetzung durch Wasser ungelöst bleibende Körper neutrale kohlensaure Magnesia mit 3 At. Wasser, welcher dasselbe Salz mit 5 At. Wasser beigemengt ist, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur. Nach Bonsdorff wird, wenn man eine nicht bis zum Sieden erhitzte Bittersalzlösung mit überschüssigem kohlensauren Kali fällt, kohlensaure Kali-Magnesia mit niedergeschlagen, aber wenn die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt wird, ist der Niederschlag frei von Kali. — Kohlensaure Natron-Magnesia bildet sich nach Berzelius auf dieselbe Art, wie das Kalisalz, von welchem es dadurch abweicht, dass es durch Wasser nicht so leicht zersetzt wird. Fällt man ein Magnesiasalz durch kohlensaures Natron, so entsteht ein grobkörniger Niederschlag, welcher auf 100 Th. kohlensaure Magnesia 26 Th kohlensaures Natron enthält, sich als Ganzes etwas in Wasser auflöst, aber seinen Natrongehalt durch Waschen oder anhaltendes Kochen mit Wasser nicht verliert (Mosander). Nach Berzelius wird dieser Niederschlag beim Auswaschen langsam zersetzt, unter Bildung eines sauren leichter löslichen Salzes und beim Glühen verwandelt er sich in ein Gemenge von Magnesia und kohlensaurem Natron. — Kohlensaure Ammoniumoxyd-Magnesia schiefst aus einer mit anderthalb-kohlensaurem Ammoniak vermischten Bittersalzlösung in kleinen Krystallen an, welche bis jetzt nicht analysirt sind. Ein Salz von der Zusammensetzung $NH_4O.CO_2.MgO.CO_2 + 4aq.$ bildet sich, nach Favre, wenn man eine gesättigte Lösung von kohlensaurer Magnesia in Kohlensäure-Wasser mit aufgelöstem anderthalb-kohlensauren Ammoniak im Ueberschuss vermischt, worauf es sich bald nachher in glänzenden Krystallen ausscheidet. Es soll nach ihm auch erhalten werden, wenn man frisch gefällte kohlensaure Magnesia mit aufgelöstem kohlensauren Ammoniak übergiefst und die Mischung unter öfterem Umschütteln stehen lässt, wobei das Ungelöste sich in dieses Doppelsalz verwandelt. — Kohlensaure Kalk-Magnesia bildet den oben schon angeführten Dolomit, Bitterspath etc.

2) Zweifach-kohlensaure Magnesia, $MgO . 2CO_2$, bildet sich, wenn *Magnesia alba* oder der durch kohlensaures Kali in einem aufgelösten Magnesiasalz erzeugte Niederschlag in Wasser vertheilt und in die Mischung Kohlensäure geleitet wird, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, zu welchem Zweck man nach Umständen noch Wasser hinzufügen muss. Die mit Magnesia gesättigte Lösung enthält, nach Soubeiran, genau doppelt so viel Kohlensäure, wie die darin enthaltene Magnesia zur Bildung von einfach-kohlensaurem Salz nöthig hätte. Sie schmeckt bitterlich und reagirt schwach alkalisch. An der Luft und beim Erwärmen zersetzt sie sich auf die unter 1) angegebene Art. Die zweifach-kohlensaure Magnesia hat in der Natur eine ähnliche Verbreitung und spielt dieselbe Rolle, wie die zweifach-kohlensaure Kalkerde, welche sie meistens begleitet, jedoch gewöhnlich in viel geringerer Menge vorkommend.

3) Verbindungen von kohlensaurer Magnesia mit Magnesiahydrat und Wasser. Unter dem Namen Magnesia, *Magnesia alba* oder *Magnesia carbonica*, ist in der Medicin schon von Alters her ein Präparat in Gebrauch, welches wesentlich durch Fällen eines Magnesiasalzes mit kohlensaurem Kali gewonnen wird, und welches, je nachdem die Mischung bei seiner Darstellung (über welche der Art. Magnesia zu vergleichen ist) mehr oder weniger erhitzt wurde, aus der einen oder anderen der folgenden Verbindungen, oder aus einem Gemenge von mehreren derselben besteht. a) $MgO . HO + 4(MgO . CO_2) + 9$ aq. oder, wahrscheinlich richtiger, $MgO . 2HO + 4(MgO . CO_2 + 2$ aq.), bildet sich, nach Berzelius, wenn ein aufgelöstes Magnesiasalz mit kohlensaurem Kali in der Kälte niedergeschlagen wird. Die neutrale kohlensaure Magnesia, welche dabei eigentlich entstehen sollte, zersetzt sich nämlich in Berührung mit dem Wasser sofort in zweifach-kohlensaure Magnesia, welche gelöst bleibt, und in diese Verbindung, welche, wie alle jene Verbindungen, nach dem Trocknen ein weifses leichtes Pulver bildet, und beim Glühen unter Verlust der Kohlensäure und des Wassers sich in reine Magnesia verwandelt. b) $MgO . HO + 4(MgO . CO_2 +$ aq.) erhält man, nach Berzelius, wenn man die Verbindung a oder auch die krystallisirte neutrale kohlensaure Magnesia längere Zeit in einer Temperatur von nahe 100°, so dass die Mischung nicht kocht, mit reinem kohlensäurefreien Wasser digerirt, oder wenn man die Lösung der zweifach-kohlensauren Magnesia kocht. c) $MgO . HO + 3(MgO . CO_2 +$ aq.). Diese Verbindung findet sich in der Natur als Hydromagnesit und entsteht, nach Berzelius, wenn eine Magnesialösung bei Siedhitze mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen wird, oder wenn die Verbindungen a und b längere Zeit mit Wasser gekocht werden, wobei Kohlensäure entweicht. Diese Verbindung sollte daher auch entstehen, wenn neutrale kohlensaure Magnesia mit Wasser gekocht wird. Nach Fritzsche bildet sich aber dabei (bei Anwendung des Salzes mit 5 At. Wasser) die Verbindung b, die dann oft noch das neutrale Magnesiasalz mit 3 At. Wasser eingemengt enthält, welches am besten durch Kochen mit ammoniakhaltigem Wasser zersetzt wird. d) $MgO . HO + 2(MgO . CO_2 +$ aq.) erhält man, nach Fritzsche, wenn Bittersalz durch sehr vorwaltendes kohlensaures Natron gefällt, und der Niederschlag so lange mit der Flüssigkeit gekocht wird, bis man mit dem Mikroskop wahrnimmt, dass er aus dem flockigen in den feinkörnigen Zustand überzugehen beginnt. Berzelius vermuthet,

dass diese Verbindung nicht existirt, und der so dargestellte Niederschlag kohlensaures Natron enthalte, welches von Fritzsche übersehen sei. — Alle hier aufgeführte Verbindungen scheinen sich in einem gewissen geringen Grade in Wasser zu lösen und die Lösung reagirt alkalisch. Nach der Angabe von Fyfe löst die Magnesia sich in 2500 Th. kalten, dagegen erst in 9000 Th. kochenden Wassers. Berzelius bemerkt indess, dass der Grad der Löslichkeit sehr davon abhänge, ob man eine ungemengte Verbindung vor sich habe, oder ob dieselbe in Folge nicht hinreichend lange fortgesetzter Behandlung mit Wasser noch unzersetzte einfach-kohlensaure Talkerde enthalte, in welchem Fall die Menge des Gelösten gröfser ist, weil dieses Salz sich fortwährend zersetzt und zweifach-kohlensaure Magnesia an das Wasser abgiebt.

Kohlensaures Manganoxydul, $MnO.CO_2$, bildet ein rosenrothes Mineral (Manganspath), welches gewöhnlich zugleich kohlensauren Kalk und kohlensaures Eisenoxydul enthält, mit denen das kohlensaure Manganoxydul isomorph ist. Künstlich, durch Fällung eines Manganoxydulsalzes mit kohlensaurem Alkali, dargestellt, bildet es ein weifses Pulver, welches sich nach dem Trocknen an der Luft nicht verändert, aber im feuchten Zustande an der Luft bräunlich wird, durch theilweise Umwandelung in Manganoxydhydrat, weshalb es mit luftfreiem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet werden muss. Beim Glühen unter Ausschluss der Luft verwandelt es sich in grau-grünes Manganoxydul, bei Zutritt der Luft in braunes Oxydoxydul. An kochendes Kali tritt es die Kohlensäure ab und verwandelt sich in Manganoxydulhydrat. Von Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, wird es zu einem sauren Salz aufgelöst, welches häufig neben kohlensauren Erden und kohlensaurem Eisenoxydul in geringer Menge in dem auf der Erde vorkommenden Wasser enthalten ist. Nach Lassaigne löst sich 1 Th. in 2500 Th. Kohlensäure Wasser von 10° C.

Kohlensaures Methyloxyd ist für sich noch nicht bekannt. Dumas und Peligot haben es aber in Verbindung mit kohlensaurem Kali und kohlensaurem Baryt dargestellt (s. d. unter Methyloxydkohlensäure).

Kohlensaures Natron. 1) Neutrales oder einfach-kohlensaures Natron, $NaO.CO_2$. Dieses Salz bildet den wesentlichen Bestandtheil der Soda, über deren Gewinnung, so wie überhaupt über die verschiedenen Methoden zur Erzeugung von kohlensaurem Natron der Art. Soda zu vergleichen ist. Die Soda enthält aufser kohlensaurem Natron gewöhnlich mehr oder weniger von anderen Salzen, unter denen schwefelsaures Natron und Chlornatrium die gewöhnlichsten sind. Um daraus reines kohlensaures Natron zu erhalten, wird möglichst reine Soda, wie sie im Handel im krystallisirten Zustande vorkommt, in heifsem Wasser aufgelöst, und das Salz aus der klar filtrirten Lösung krystallisiren gelassen, wobei man jedoch durch Umrühren die Krystallisation stört, so dass kleine Krystalle entstehen, die man darauf von der Mutterlauge abfiltrirt und mit kleinen Mengen kalten Wassers wäscht, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure durch Chlorbaryum und durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt wird. Das Salz kann darauf wieder in Wasser aufgelöst und in gröfseren Krystallen dargestellt werden, wobei es je nach den Umständen eine verschiedene Menge

Krystallwasser aufnimmt. a) $NaO.CO_2 + 10 aq.$ ist das gewöhnliche krystallisirte Salz, wie es als krystallisirte Soda im Handel vorkommt. Der Wassergehalt darin beträgt 62,85 Procent. Es bildet grofse wasserhelle säulenförmige Krystalle, welche dem monoklinoëdrischen System angehören, und entsteht, wenn man die Lösung bei gewöhnlicher oder bei niedriger Temperatur krystallisiren lässt. An der Luft verwittert es schnell und zerfällt zu einem weifsen Pulver. Nach Schindler verliert es dabei bei 12°,5 nur 3 At., bei 38° dagegen 9 At. Wasser, indem es in die Salze c und f übergeht. Nach Blücher verliert es im Vacuum über Vitriolöl schon bei gewöhnlicher Temperatur 9 At. Wasser. Nach Wattson verwittert es bei einer Temperatur von 6° bis 12° und einem solchen Feuchtigkeitsgehalt der Luft, dass der Thaupunkt 2°,8 bis 3°,9 unter der Lufttemperatur liegt, gar nicht, und das entwässerte kohlensaure Natron zieht unter diesen Umständen, wenn man es von Zeit zu Zeit zerreibt, umgekehrt fast 10 At. Wasser an. Bei 14°,4 und einem bei 8°,9 liegenden Thaupunkt verwittert es eben noch, bei niedrigerer Temperatur oder höherem Thaupunkt dagegen nicht mehr. Erhitzt man das Salz rasch bis 34°, so schmilzt es im Krystallwasser und bleibt, nach Berzelius, flüssig, bis die Temperatur auf 29°,25 gesunken ist; dann fängt die Masse an zu erstarren, wobei die Temperatur wieder auf 33°,6 steigt. Nach Schindler wird beim Schmelzen sogleich das Salz $NaO.CO_2 + aq.$ ausgeschieden, indem eine Flüssigkeit entsteht, welche auf 1 At. kohlensaures Natron mehr als 10 At. Wasser enthält, und welche bei 33°,5 erstarrt, wobei sich das Salz mit 5 At. Wasser abscheidet. b) $NaO.CO_2 + 8 aq.$ soll, nach Thomson, beim Erkalten des bis zum Schmelzen erhitzten Salzes a entstehen (nach Berzelius bei 16° bis 18° aus der Flüssigkeit, woraus sich das Salz mit 1 At. Wasser abgeschieden hat) und bildet sich nach ihm auch aus einer in der Wärme gesättigten Lösung desselben, wenn die Krystallisation bei etwas höherer Temperatur geschieht. Es krystallisirt im rhombischen System, gewöhnlich in rectangulären Säulen, die durch vier auf die Seitenflächen aufgesetzte Endflächen zugespitzt sind, und schmilzt unvollständiger als a. An der Luft verwittert es und verliert gewöhnlich 3 At. Wasser. c) $NaO.CO_2 + 7 aq.$ krystallisirt, nach Mitscherlich, bei gewöhnlicher Temperatur, wenn die Lösung Natronhydrat enthält, und bildet schöne Krystalle. d) $NaO.CO + 6 aq.$ krystallisirt, ebenfalls nach Mitscherlich, aus der Auflösung von Einfach-Schwefelnatrium an der Luft und auch häufig aus der gemischten Lösung von kohlensaurem Kali und Kochsalz. e) $NaO.CO_2 + 5 aq.$ entsteht, nach Schindler, aus dem Salz a durch Verwittern bei 12°,5 und nach Berzelius aus dem Salz f, wenn man dasselbe an der Luft liegen lässt, wobei es 4 At. Wasser aufnimmt, so wie aus dem Salz a, wenn man dasselbe schmilzt, bei 70° bis 80° das Salz f daraus sich abscheiden lässt, und die abgegossene Lauge dann bei 34° erhält. Es bildet Octaëder mit rhombischer Basis, die an der Luft nicht oder nur schwach verwittern. Nach Persoz erhielt man es einmal zufällig in der Fabrik zu Buxweiler, und beim Auflösen in Wasser und Abdampfen bei 30° bildete es wieder dasselbe Salz. f) $NaO.CO_2 + aq.$ scheidet sich aus, wenn man die Lösung von kohlensaurem Natron in der Wärme verdunstet. Es wird bei der Sodafabrikation häufig zur Reinigung des Salzes dargestellt, indem man es aus der verdampfenden Lauge herausschöpft und abtropfen lässt, wobei die fremden Salze gelöst blieben. Es

entsteht aufserdem auf angeführte Art aus dem Salz a. Es bildet vierseitige Tafeln, schmilzt nicht beim Erwärmen und verliert über 87° sein Wasser, wobei es zu Pulver zerfällt. Aus der Luft zieht es Wasser an, so dass der Wassergehalt auf 46 Proc. steigt, welcher dem Salz e entspricht; aus feuchter Luft nimmt es noch mehr Wasser auf, jedoch nicht bis zu 8 At. Aufserdem absorbirt es aus der Luft Kohlensäure, und verwandelt sich zum Theil in anderthalb-kohlensaures Salz (Schindler).

Das wasserfreie kohlensaure Natron ist ein weifses Pulver. Es reagirt stark alkalisch und schmeckt laugenhaft, jedoch noch weniger ätzend, wie das kohlensaure Kali. Es schmilzt etwas leichter als dieses und verliert durch Glühen für sich seine Kohlensäure nicht; das geschmolzene und wieder erstarrte Salz hat 2,4659 specif. Gewicht. Beim Glühen in Wasserdämpfen und mit Kohle verhält es sich wie das kohlensaure Kali. Beim Zusammenbringen mit Wasser erhitzt es sich, indem es sich mit demselben verbindet. Nach Poggiale lösen 100 Th. Wasser von dem wasserfreien Salz 7,08 Th. bei 0°, 16,66 Th. bei 10°, 25,93 Th. bei 20°, 30,83 Th. bei 25°, 35,90 Th. bei 30°, 48,50 Th. bei 104°,6, welches der Siedepunkt der gesättigten Lösung ist. Nach Anthon löst sich das wasserhaltige Salz a in 2 Th. kaltem, und in viel weniger als 1 Th. heifsem Wasser. Tünnermann hat über den Gehalt einer Lösung an (wasserfreiem) kohlensauren Natron folgende Tabelle geliefert, welche sich auf das specif. Gewicht bei 15° bezieht.

Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.	Sp. Gw.	Proc.
1,1816	14,880	1,1308	11,160	1,0847	7,440	1,0410	3,720
1,1748	14,508	1,1261	10,788	1,0802	6,768	1,0368	3,348
1,1698	14,136	1,1214	10,416	1,0757	6,396	1,0327	2,976
1,1648	13,764	1,1167	10,044	1,0713	6,324	1,0286	2,504
1,1598	13,392	1,1120	9,672	1,0669	5,972	1,0245	2,232
1,1549	13,020	1,1074	9,300	1,0625	5,580	1,0204	1,850
1,1500	12,648	1,1028	8,928	1,0578	5,208	1,0163	1,488
1,1452	12,276	1,0982	8,556	1,0537	4,836	1,0121	1,116
1,1404	11,904	1,0937	8,184	1,0494	4,464	1,0081	0,744
1,1356	11,532	1,0892	7,812	1,0452	4,092	1,0040	0,372

Werden kohlensaures Natron und kohlensaures Kali im Verhältniss der Atomgewichte gemischt und erhitzt, so schmelzen sie, wie Mitscherlich gefunden hat, schon bei anfangendem Glühen zusammen, also weit leichter, als jedes der Salze für sich, was offenbar auf der Bildung eines Doppelsalzes beruht, welches sich aber in Berührung mit Wasser in seine Bestandtheile zersetzt. Man benutzt eine solche Mischung häufig statt des kohlensauren Kali's oder Natrons zur Zersetzung von Silicaten und anderen Verbindungen, weil wegen der leichteren Schmelzbarkeit die Zersetzung schon bei viel geringerer Hitze erfolgt. — Nach Marguerite krystallisirt ein Doppelsalz von der Zusammensetzung: $KO.CO_2 + 2(NaO.CO_2) + 18aq.$, wenn man concentrirte Lösungen von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali (im Ueberschuss) zusammengiefst und verdampft. Beim Abdampfen verdünnterer Lösungen schiefst nur kohlensaures Natron an. Es ist ein luftbeständiges, oder nur wenig verwitterndes Salz, dem doppelt-kohlensauren Kali sehr ähnlich, leicht löslich im Wasser.

2) Anderthalb-kohlensaures Natron, $2NaO.3CO_2 + 3aq.$,

kommt in der Natur vor als Trona und Urao (s. d.) und wird künstlich dargestellt, indem man die Lösung des zweifach-kohlensauren Salzes rasch einkocht, wobei Kohlensäure entweicht, und dann erkalten lässt, wobei anderthalb-kohlensaures Salz krystallisirt. Bei langsamerem Verdampfen zersetzt es sich leicht in einfach- und doppelt-kohlensaures Salz, die getrennt krystallisiren, was auch geschieht, wenn man diese Salze im Verhältniss der Atomgewichte auflöst und die Lösung erkalten lässt. Nach Winckler lässt es sich auf die Weise darstellen, dass man 100 Gran trockenes einfach- und 152 Gran krystallisirtes zweifach-kohlensaures Salz in 4 Unzen Wasser auflöst, und auf die Lösung 4 Unzen Weingeist giefst, wobei es sich allmälig an der Berührungsfläche der Flüssigkeit ausscheidet. Es bildet durchsichtige, gewöhnlich nur kleine Nadeln von der Form der Trona, die alkalisch schmecken und sich an der Luft nicht verändern. Von Wasser wird es leichter, als das zweifach-, weniger leicht, als das einfach-kohlensaure Salz aufgelöst. Durch Glühen, so wie durch mehrstündiges Kochen der Lösung verwandelt es sich unter Kohlensäure-Entwickelung in das einfach-saure Salz.

3) Zweifach- oder doppelt-kohlensaures Natron, $NaO.2CO_2 + HO$ oder $NaO.CO_2 + HO.CO_2$, *Bicarbonas natricus*, *Natrum bicarbonicum*, *Natrum carbonicum acidulum.* Dieses kann, in gleicher Art wie das zweifach-kohlensaure Kali, auf die Weise dargestellt werden, dass man eine gesättigte Auflösung von einfach-kohlensaurem Natron Kohlensäuregas absorbiren lässt, wobei das Bicarbonat allmälig herauskrystallisirt. Da das Kohlensäuregas indess nur ziemlich langsam von der Lösung absorbirt wird, so lässt man es öfter auf das pulverige Salz wirken, welches indess noch einen gewissen Wassergehalt besitzen muss. Berzelius nimmt ein inniges Gemenge von 4 Th. verwittertem kohlensauren Natron mit 1 Th. desselben mit 10 At. Wasser krystallisirten Salzes, welches zerrieben ist; Mohr ein Gemenge beider Salze zu gleichen Gewichtstheilen. Die Sättigung dieses Gemenges mit Kohlensäure bewirkt man in leichtester Art durch Hinstellen in einer flachen Schale neben gährende Branntweinmaische oder Bierwürze, wobei man die Masse von Zeit zu Zeit umrührt oder zerreibt. Hat man dazu keine Gelegenheit, so entwickelt man die Kohlensäure aus kohlensaurem Kalk mittelst einer Säure. Das Salzgemenge kann in diesem Fall auf Leinwandhorden ausgebreitet werden, die über einander in einem Kasten oder Blechbehälter angebracht sind, in welchen das Kohlensäuregas am unteren Theil eingeleitet wird. Das Gas wird nur langsam entwickelt und der Behälter lose mit einem Deckel verschlossen oder, nach Berzelius, oben mit einem Austrittsrohr versehen, an welches man nach dem Entweichen der Luft eine ausgedrückte Blase bindet, welche die Kohlensäure, wenn sie sich zu schnell entwickelt, einstweilen aufnimmt. Ein etwaiger Gehalt an einfach-kohlensaurem Natron kann aus dem so bereiteten Salz durch kaltes Wasser ausgezogen werden. Mohr bringt das Salzgemenge in ein Gefäfs und leitet aus der nach Art des Platinfeuerzeugs eingerichteten Gasentwickelungs - Glocke (s. Art. Kohlensäure) Kohlensäure hinein. Nachdem die Luft dadurch ausgetrieben, wird das Gefäfs luftdicht verschlossen, und das Hineinleiten fortgesetzt, wobei die Masse sich unter lebhafter Erwärmung alsbald gänzlich in Bicarbonat verwandelt, welches als zusammenhängender Klumpen herausgenommen wird, zu welchem Zweck das

Gefäfs oben nicht enger seyn darf als unten. — Das zweifach-kohlensaure Natron wird auch erhalten, wenn man dem einfach-sauren Salz durch eine Säure die Hälfte des Natrons entzieht, wobei die andere Hälfte mit Kohlensäure Bicarbonat bildet. Nach Planiava und Schindler löst man 246,4 Th. (2 At.) gewöhnliches krystallisirtes kohlensaures Natron in der doppelten Menge warmen Wassers, bringt die Lösung in eine Flasche, und verschliefst diese mit einem Kork, durch welchen eine bis nahe an den Boden der Flasche reichende und unten zu einer feinen Spitze ausgezogene Trichterröhre geht. Wenn die Flüssigkeit bis 50° abgekühlt ist, werden durch die Röhre sehr langsam 49 Th. (1 At.) Vitriolöl eingegossen, wobei die Flasche nicht geschüttelt werden darf, weil dann Kohlensäure entweichen würde. Beim ruhigen Stehenlassen der Flasche scheidet das Bicarbonat sich in Krystallen ab, die mit kaltem Wasser abgespült und zwischen Fliefspapier getrocknet werden. — Noch eine andere Darstellungsmethode ist die mit kohlensaurem Ammoniak. Nach Schäffer vermischt man 3 bis 4 Th. gewöhnliches kohlensaures Natron im zerriebenen Zustande mit 1 Th. kohlensaurem Ammoniak, und lässt das Gemisch bei 25° bis 30° an der Luft stehen, wobei Ammoniak abdunstet und Bicarbonat zurückbleibt. Nach Winkler werden 8 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron in 16 Th. Wasser gelöst, 3 Th. kohlensaures Ammoniak hinzugefügt und die Mischung im Wasserbade abgedampft und dann erkalten lassen, wobei 4 Th. Bicarbonat auskrystallisiren. Das verdunstende Ammoniak kann auch verdichtet und wieder gewonnen werden, die Mischung darf dabei aber nur wenig erhitzt werden, weil schon bei 75° das Ammoniak die Kohlensäure mit sich nimmt und einfach-kohlensaures Natron zurücklässt.

Das zweifach-kohlensaure Natron krystallisirt in geschoben vierseitigen Tafeln. Es schmeckt schwach alkalisch und macht geröthetes Lackmuspapier blau; Curcumapapier wird durch das gehörig gesättigte Salz nicht verändert. 100 Th. Wasser lösen davon, nach Poggiale, 8,95 Th. bei 0°, 10,04 Th. bei 10°, 11,15 Th. bei 20°, 12,24 Th. bei 30°, 14,45 Th. bei 50° und 16,69 Th. bei 70°. Die Lösung giebt mit aufgelösten Talkerdesalzen keinen Niederschlag, woran man die Sättigung des Salzes mit Kohlensäure erkennt. In der Wärme, schon bei 70°, verliert sie Kohlensäure und nach anhaltendem Kochen enthält sie blofs einfach-kohlensaures Natron. Beim Verdunsten im Vacuum über Vitriolöl verliert sie, nach H. Rose, ungefähr $\frac{1}{4}$ ihrer Kohlensäure und es entsteht anderthalb-kohlensaures Natron, aber bei wiederholtem Auflösen und Verdunsten geht dies zuletzt auch in einfach-saures Salz über. Im trockenen Zustande der Luft ausgesetzt, wird es allmälig undurchsichtig und alkalisch und verwandelt sich, nach Schindler, zuletzt in anderthalb-kohlensaures, nach Berzelius in einfach-kohlensaures Natron mit 5 At. Wasser. Beim Glühen geht es in wasserfreies einfach-kohlensaures Salz über. Dasselbe geschieht, nach Schindler, wenn es in Wasser liegt, selbst bei 0°, wobei das einfach-saure Salz vom Wasser gelöst wird; aber in der Lösung in 14 Th. Wasser erhält es sich unzersetzt.

Kohlensaures Nickeloxydul, $NiO.CO_2$, ist im reinen Zustande noch unbekannt. Vermischt man ein aufgelöstes Nickelsalz in der Kälte mit kohlensaurem Alkali, so entsteht ein blafs apfelgrüner Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen bald ein

lockeres, erdiges, blassgrünes Pulver, bald, vorzüglich nach anhaltendem Waschen mit kochendem Wasser, eine dichte schwarzgrüne Masse von muschligem fettglänzenden Bruch bildet. Dieser Niederschlag besteht nach Lefort aus: $5NiO.2CO_2+8HO$, nach Versuchen von Berthier und von Setterberg enthält er Kohlensäure und Wasser in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen mit Nickeloxydul verbunden, je nach der gröfseren oder geringeren Concentration der Lösung, der Temperatur, der Anwendung von einfach- oder doppeltkohlensaurem Alkali etc. Nach Setterberg's Analysen variirt der Gehalt an Kohlensäure darin zwischen 3 und 15 und der Wassergehalt zwischen 17,6 und 28 Procent, indem bei gröfserer Verdünnung der Lösung, woraus die Verbindung gefällt wird, der Kohlensäuregehalt im Allgemeinen geringer, der Wassergehalt gröfser wird. Beim Glühen wird die Verbindung zersetzt und lässt Nickeloxydul zurück, welches, wenn die Luft zutreten kann, sich höher oxydirt. Beim Vermischen siedender Lösungen eines Nickelsalzes mit einfach-kohlensaurem Kali erhält man ein kohlensaures Nickeloxyd von der Zusammensetzung: $5NiO.CO_2+5HO$, als grasgrünen Niederschlag. — Zweifach-kohlensaures Kali fällt in der Kälte eine apfelgrüne Verbindung: $3NiO.2CO_2+6HO$ (Lefort). — Nach Proust nimmt das Nickeloxydul aus der Luft Kohlensäure auf und wird grün. — Mit dem Namen Nickelsmaragd (s. d.) hat Silliman ein als Incrustation des Chromeisensteins in Texas und Pensylvanien natürlich vorkommendes basisch-kohlensaures Nickeloxydul belegt, welches er nach der Formel: $NiO.CO_2+2(NiO.3HO)$, zusammengesetzt fand. Es bildet durchsichtige smaragdgrüne Rinden. Das kohlensaure Nickeloxydul bildet ein Doppelsalz mit kohlensaurem Ammoniak, welches man erhält, indem man es in wässerigem kohlensauren Ammoniak auflöst, und die grünblaue Lösung freiwillig verdunsten lässt, wobei das Doppelsalz sich, nach Berzelius, als eine krystallinische Rinde ausscheidet. Beim Verdampfen in der Wärme bleibt nur Nickeloxydulhydrat zurück. Das kohlensaure Nickeloxydul wird auch von kohlensaurem Natron in geringer Menge aufgelöst.

Kohlensaures Palladiumoxydul. Beim Vermischen von aufgelöstem Palladiumoxydul mit kohlensaurem Alkali entsteht, nach Berzelius, im Anfang ohne Entwickelung von Kohlensäure ein hellgelber Niederschlag, aber bei fortgesetzter Fällung entsteht ein Aufbrausen, und der Niederschlag wird dunkler und zuletzt braun. Dabei wird der ganze Gehalt an Palladium ausgefällt und der Niederschlag enthält etwas kohlensaures Alkali, welches sich jedoch völlig auswaschen lässt. Er enthält dann auf 10 At. Palladiumoxydul 1 At. Kohlensäure und 10 At. Wasser.

Kohlensaures Platinoxydul und -Oxyd sind nicht bekannt.

Kohlensaures Quecksilberoxyd ist nur als basisches Salz bekannt. Dasselbe bildet den braunrothen Niederschlag, welcher in salpetersaurem Quecksilberoxyd durch kohlensaures Alkali hervorgebracht wird. Die durch zweifach-kohlensaures Kali (oder Natron) gefällte (anfangs weifs dann braun werdende) Verbindung ist nach der Formel: $4HgO.CO_2$, die durch einfach-kohlensaures Alkali gefällte nach der Formel: $3HgO.CO_2$, zusammengesetzt (Millon).

Kohlensaures Quecksilberoxydul, $Hg_2O.CO_2$, kann durch Fällen mit einfach-kohlensaurem Alkali nicht rein erhalten wer-

den, weil dieses dem Niederschlag Kohlensäure entzieht und ihn dadurch schwärzt. Man erhält es aber rein, indem man, nach Setterberg, aufgelöstes salpetersaures Quecksilberoxydul in eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali tropft, und den Niederschlag zur Zersetzung von beigemengtem basisch-salpetersauren Salz einige Tage unter öfterem Umrühren mit dem Ueberschuss des Fällungsmittels in Berührung lässt, worauf man ihn möglichst schnell auswäscht und im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Er hat dann die vorstehende Zusammensetzung und bildet ein weifses oder gelbliches Pulver. An der Luft färbt er sich allmälig schwarzgrau und dann röthlich und verwandelt sich unter Entweichen von Kohlensäure in ein Gemenge von metallischem Quecksilber und basisch-kohlensaurem Quecksilberoxyd.

Kohlensaures Silberoxyd, $AgO.\acute{C}O_2$, entsteht beim Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit einfach- oder zweifach-kohlensaurem Alkali als Niederschlag, der im Anfang weifs ist, aber allmälig und in der Wärme sogleich blassgelb wird. Am Licht und beim Erwärmen wird er leicht etwas geschwärzt. In Wasser ist er etwas auflöslich. Von concentrirtem Ammoniak wird er leicht aufgelöst und diese Lösung giebt, nach Berzelius, mit wasserfreiem Alkohol einen weifsen flockigen Niederschlag, welcher kohlensaures Silberoxyd und Ammoniak enthält. Beim Abfiltriren und Auswaschen mit Alkohol wird dieser Niederschlag zersetzt, indem der Alkohol Ammoniak auszieht und gelbes kohlensaures Silberoxyd zurücklässt. Dasselbe geschieht, wenn man ihn trocknet. Löst man ihn in Wasser auf und giefst auf die Flüssigkeit Alkohol, so scheidet sich dieselbe Verbindung in farblosen durchsichtigen rhombischen Blättchen aus. Lässt man die wässerige Lösung freiwillig verdunsten, so krystallisirt sie auch, verliert aber dabei Ammoniak und es bilden sich kleine gelbe Krystallgruppen von kohlensaurem Silberoxyd.

Kohlensaure Strontianerde, $SrO.CO_2$, kommt als Mineral in der Natur vor, welches Strontianit genannt wird (s. d. Art.) und kann auf dieselbe Weise dargestellt werden, wie kohlensaurer Baryt. Sie ist weifs, von schwach alkalischer Reaction, löslich in 1536 Th. kochenden Wassers, nach Fresenius in 18045 Th. kalten und 56545 Th. Ammoniak und kohlensaures Ammoniak enthaltendem Wasser, leichter löslich in kohlensäurehaltigem Wasser (in 833 Th. von 10°, Lassaigne), in welcher Lösung sie auch zuweilen in Mineralwässern vorkommt, und woraus sie sich beim Verdunsten in nadelförmigen Krystallen ausscheidet. Im heftigen Gebläsefeuer verliert sie die Kohlensäure; beim Glühen in Wasserdampf erfolgt dies leichter, indem Strontianerdehydrat entsteht.

Kohlensaure Thonerde. Die Thonerde hat, gleich wie das Eisenoxyd, zur Kohlensäure nur geringe Verwandtschaft. Durch kohlensaure Alkalien wird indess aus aufgelösten Thonerdesalzen nicht reines Thonerdehydrat niedergeschlagen, sondern der Niederschlag enthält eine geringe Menge Alkali und Kohlensäure in chemischer Verbindung. Das Thonerdehydrat löst sich in wässeriger Kohlensäure in geringer Menge auf, scheidet sich aber beim Abdunsten der Kohlensäure unverändert wieder ab (Saussure).

Kohlensaure Thorerde schlägt sich bei Zusatz von kohlensaurem Alkali zur Auflösung eines Thorerdesalzes unter Aufbrausen nieder, der Niederschlag ist also ein basisches Salz. Die Thorerde löst

sich in kohlensäurehaltigem Wasser nicht auf. Das feuchte Hydrat zieht aus der Luft Kohlensäure an (Berzelius).

Kohlensaure Uransalze. 1) Kohlensaures Uranoxydul scheint nicht zu existiren. Kohlensaures Alkali schlägt aus Uranchlorür Uranoxydulhydrat und aus der Verbindung des Uranoxyduls mit Schwefelsäure ein basisches schwefelsaures Salz nieder. Bei Ueberschuss des Fällungsmittels löst sich ein wenig von dem Niederschlag in der Flüssigkeit, schlägt sich aber beim Abdunsten der Kohlensäure wieder nieder. Nach Rammelsberg geschieht dies am leichtesten bei Anwendung von kohlensaurem Ammoniak. Berzelius giebt dagegen an, dass man mit diesem Salz keine grüne Lösung erhalte, sondern dasselbe aus frisch gefälltem Oxyd-Oxydul das Oxyd bis auf die letzte Spur ausziehe, dagegen das Oxydul zurücklasse. 2) Kohlensaures Uranoxyd ist für sich ebenfalls nicht bekannt. Der durch kohlensaures Kali in salpetersaurem Uranoxyd gebildete gelbe Niederschlag enthält, nach Ebelmen, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen an der Luft 3,66 Kali, 3,87 Kohlensäure, 81,98 Uranoxyd und 10,49 Wasser. Schlägt man dasselbe Salz mit kohlensaurem Ammoniak nieder, ohne dass dasselbe im Ueberschuss hinzukommt, so erhält man, nach Berzelius, eine gelbe Verbindung, die kohlensaures Ammoniak enthält. Diese Verbindung löst sich beim Auswaschen zuletzt in geringer Menge mit gelber Farbe in Wasser auf, in welchem dann beim nachherigen Kochen ein gelber Niederschlag entsteht. Aufser diesen nur eine geringe Menge kohlensaures Alkali enthaltenden Verbindungen bildet das kohlensaure Uranoxyd mit den kohlensauren Alkalien noch andere wohl charakterisirte Doppelsalze. a) Kohlensaures Uranoxyd-Kali, $2(KO.CO_2) + U_2O_3.CO_2$ (Ebelmen). Um dieses Salz zu erhalten, fällt man salpetersaures Uranoxyd mit kohlensaurem Kali, und bringt den ausgewaschenen noch feuchten Niederschlag mit einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali zusammen, in welcher er sich löst. Wird die mit dem Niederschlag gesättigte Lösung dann in gelinder Wärme verdunstet, so setzt sich das Doppelsalz als eine Krystallkruste ab, die eine schön gelbe Farbe besitzt. Von Wasser wird es ohne Zersetzung aufgelöst, und diese Lösung hat selbst bei grofser Verdünnung noch eine gelbe Farbe. Bei 15° erfordert es zur Lösung 13,5 Th., in der Wärme weniger. Kochendes Wasser löst das Salz unter theilweiser Zersetzung, indem Uranoxyd-Kali gefällt wird; dieselbe Zertetzung tritt auch in der Kälte ein, wenn die Lösung mit Wasser verdünnt wird. Durch Zusatz von kohlensaurem Kali zur Flüssigkeit kann sie verhindert werden. Kaustisches Kali schlägt alles Uranoxyd als Uranoxyd-Kali aus der Lösung nieder. Säuren, nicht im Ueberschuss zugesetzt, geben denselben Niederschlag, welcher durch kohlensaures Kali in salpetersaurem Uranoxyd entsteht. Bei 300° verliert das Salz Kohlensäure und verwandelt sich in ein pomeranzengelbes Gemenge von Uranoxyd-Kali und kohlensaurem Kali. b) Kohlensaures Uranoxyd-Natron entsteht, nach Ebelmen, auf dieselbe Weise und bildet eine gelbe Krystallrinde. c) Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniumoxyd, $2(NH_4O.CO_2) + U_2O_3.CO_2$ (Ebelmen, Delffs). Dieses Salz, dessen Bildung gewöhnlich zur Abscheidung des Urans vom Eisenoxyd etc. benutzt wird, wird erhalten, wenn man den durch reines oder kohlensaures Ammoniak aus einem Uranoxydsalz gefällten Niederschlag durch Digeriren bei 60° bis 80° in gewöhnlichem kohlensauren Ammoniak auflöst, bis die

Flüssigkeit damit gesättigt ist, und dieselbe dann noch warm abfiltrirt und erkalten lässt, wobei das Salz in kleinen durchsichtigen gelben Krystallen daraus anschiefst. Die Mutterlauge liefert durch freiwilliges Verdunsten noch mehr davon. Das Salz wird an der Luft sehr langsam zersetzt, wobei es sich orange färbt und kohlensaures Ammoniak daraus abdunstet. In der Wärme zersetzt es sich schneller, und nach längerem Erhitzen bis 300° lässt es zuletzt reines ziegelrothes Uranoxyd zurück. Beim raschen Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen wird das Ammoniak zum Theil zersetzt, und als Rückstand bleibt Uranoxydul, welches, nach dem Erkalten an die Luft gebracht, unter Erglühen sich in Oxyd-Oxydul verwandelt. Bei 15° löst es sich in 20 Th. Wasser; bei Zusatz von kohlensaurem Ammoniak löst es sich schon in einer geringeren Menge. Die Lösung entwickelt beim Kochen kohlensaures Ammoniak, trübt sich und setzt das Uran als gelben Niederschlag ab. Dieser Niederschlag besteht nach Arfvedson aus einer Verbindung von Uranoxyd mit wenig Ammoniak und Kohlensäure, nach Peligot aus Uranoxyd-Ammoniak, nach Ebelmen aus Uranoxydhydrat, welches noch 2 Proc. Ammoniak, aber keine Kohlensäure enthält.

Kohlensaures Wismuthoxyd. Tropft man aufgelöstes salpetersaures Wismuthoxyd in eine Auflösung von kohlensaurem Alkali, so entsteht ein weifser, in kohlensäurehaltigem Wasser unlöslicher Niederschlag, welcher aus $Bi_2O_3 . CO_2$ besteht (Berzelius). — Zweifach-kohlensaures Alkali schlägt die Verbindung: $Bi_2O_3 . CO_2 + aq.$ nieder, woraus das Wasser erst über 100° entweicht (Lefort).

Kohlensaure Yttererde (mit kohlensaurer Erbin- und Terbinerde gemengt) entsteht als weifser Niederschlag durch Fällen eines Yttererdesalzes mit kohlensaurem Natron. Der Niederschlag ist flockig und leicht, verwandelt sich aber, wenn ein Ueberschuss von kohlensaurem Natron zugesetzt wurde, beim Stehen mit der Flüssigkeit in ein körnig-krystallinisches glänzendes Pulver. Er besteht in beiden Formen aus $YO.CO_2 + 3aq.$ Bei Siedhitze gefällt, enthält der Niederschlag nur 2 At. Wasser. Die Verbindung mit 3 At. Wasser verliert bei 100° $\frac{1}{3}$, bei 130° die übrigen $\frac{2}{3}$ des Wassers. Beim Glühen wird die Kohlensäure nur schwer ausgetrieben, so dass selbst nach zweistündigem Weifsglühen noch einige Procente davon zurückbleiben. In Kohlensäure-Wasser löst sich die kohlensaure Yttererde in geringer Menge auf (Berlin). Sie zersetzt die Ammoniaksalze und löst sich darin auf. In kohlensaurem Ammoniak löst sie sich schwerer auf, als die kohlensaure Beryllerde; wenn diese Lösung concentrirt ist, so setzt sich daraus nach Berzelius nach einiger Zeit eine weifse krysallinische Masse ab, welche ein Doppelsalz mit kohlensaurem Ammoniak ist. Dieses Doppelsalz lässt sich nachher nicht wieder in wässerigem kohlensaurem Ammoniak auflösen. Die kohlensaure Yttererde wird auch von wässerigem kohlensauren Kali und Natron aufgelöst, aber weniger leicht, als von kohlensaurem Ammoniak.

Kohlensaures Zinkoxyd. Das neutrale Salz, $ZnO.CO_2$, findet sich als Galmei und Zinkspath im Mineralreich. Es ist schwer darzustellen, weil es in Berührung mit Wasser sich sehr leicht zersetzt, und unter Verlust von Kohlensäure in eine Verbindung von kohlensaurem Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat übergeht. Nach Schindler erhält man es (in Verbindung mit 2 bis $3\frac{1}{2}$ Proc. Wasser), wenn man eine Lösung von 1 At. shwefelsaurem Zinkoxyd in 10 Th. Wasser mit der

Lösung von 1 At. zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron niederschlägt — nach Berzelius dagegen ist dieser Niederschlag die unten angeführte Verbindung b — oder wenn man die Lösung des sauren kohlensauren Zinkoxyds freiwillig verdunsten lässt, wobei sich neutrales Salz als körniges Pulver absetzt. Mit mehr Kohlensäure bildet das Zinkoxyd ein lösliches saures Salz. Dasselbe entsteht sowohl, wenn man reines oder kohlensaures Zinkoxyd in kohlensäurehaltigem Wasser auflöst, als auch, wenn man metallisches Zink damit zusammenbringt, wobei Wasserstoffgas frei wird. Das kohlensaure Zinkoxyd scheint sich in mehreren Verhältnissen mit Zinkoxydhydrat zu verbinden. a) $2 ZnO . CO_2$ entsteht, wenn man schwefelsaures Zinkoxyd in der Kälte durch anderthalb-kohlensaures Natron niederschlägt und den Niederschlag an der Luft trocknet. Derselbe besteht, nach Boussingault aus $2(2 ZnO . CO_2) + 3 aq.$, nach Schindler, aus $2 ZnO . CO_2 + 2 aq.$ Beim Fällen in der Wärme entsteht das folgende Salz. b) $2(ZnO . CO_2) + 3(ZnO . HO)$. Vermischt man eine Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd in der Kälte genau mit der zur Fällung nöthigen Menge von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron, so entsteht, nach Schindler, ein durchscheinender, gelatinöser Niederschlag, der sich alsbald unter Kohlensäure-Entwickelung in ein undurchsichtiges Pulver verwandelt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält saures kohlensaures Zinkoxyd aufgelöst. Wird ein Ueberschuss von kohlensaurem Natron zugesetzt, so wird dieses vom Niederschlag aufgenommen und kann auch durch Kochen mit Wasser nicht daraus entfernt werden; der gelatinöse Niederschlag wird dann auch bei wochenlangem Stehen nicht pulverig und trocknet zu einer hornartigen Masse aus. Bei Anwendung von kohlensaurem Kali zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Der mit nicht überschüssigem kohlensauren Natron in der Kälte dargestellte pulverig gewordene Niederschlag ist, nach Berzelius, nach dem Waschen frei von Natron und Schwefelsäure, und hat nach dem Trocknen bei 100° eine der vorstehenden Formel entsprechende Zusammensetzung. Die Analyse von Schindler, welcher ein weniger vollkommen getrocknetes Salz analysirt zu haben scheint, stimmt auch mit dieser Formel sehr nahe überein. Wackenroder fand dagegen in dem in der Kälte gebildeten Niederschlag, mochte er durch kohlensaures Natron oder kohlensaures Ammoniak hervorgebracht seyn, Spuren von Schwefelsäure und einen geringern Kohlensäure- und gröfsern Wassergehalt, als dieser Formel entspricht, so dass er seine Analyse durch die Formel $12 ZnO + 4 CO_2 + 9 HO$ ausdrückt. Der in der Wärme gebildete Niederschlag ist nach Schindler auch bei überschüssig angewendeten Fällungsmittel alkalifrei, wenn man ihn einige Zeit mit der Flüssigkeit kocht. Er bildet ein leichtes weifses Pulver, und seine Zusammensetzung entspricht nach Schindler der Formel $8 ZnO . 3 CO_2 + 6 HO$, während Wackenroder ihn in der Zusammensetzung mit dem in der Kälte entstandenen Niederschlag ziemlich übereinstimmend fand. Offenbar können sich beim Fällen eines Zinksalzes mit kohlensaurem Zinkoxyd je nach den Umständen verschiedene Verbindungen bilden, die man aber bis jetzt nur mehr oder weniger mit einander gemengt erhalten hat. Eine ungemengte Verbindung von kohlensaurem Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat, die aber bis jetzt nicht analysirt ist, bildet sich, nach Wöhler, wenn man eine Auflösung von Zinkoxyd in kaustischem Kali der Luft aussetzt. Sie scheidet sich dabei in kleinen glänzenden Krystallen aus. Auch

die in der Natur vorkommende Zinkblüthe, sowie der auf metallischem Zink an feuchter Luft entstehende Ueberzug ist eine derartige Verbindung. Letzterer besteht, nach Bonsdorff, aus 71,25 Zinkoxyd, 14,19 Kohlensäure und 14,56 Wasser. Schindler hat aufserdem noch durch Kochen von viertel- und achtel-schwefelsaurem Zinkoxyd mit kohlensaurem Natron besondere Verbindungen dargestellt, die nach ihm aus $4ZnO.CO_2 + 2HO$ und $8ZnO.CO_2 + 2HO$ bestehen. Alle diese Verbindungen verlieren beim gelinden Glühen das Wasser und die Kohlensäure und verwandeln sich in reines Zinkoxyd. Von Ammoniaksalzen werden sie aufgelöst und beim Erwärmen damit entwickeln sie Ammoniack.

Das kohlensaure Zinkoxyd bildet Doppelsalze mit den kohlensauren Salzen der Alkalien. Kohlensaures Zinkoxyd-Kali, $KO.CO_2 + ZnO.CO_2 + 2$ aq. bildet, sich nach Kane, wenn eine gesättigte Lösung von Zinkoxyd in Kali der Luft ausgesetzt wird (vergl. oben die Analyse von Wöhler), so dass sie allmälig Kohlensäure anzieht. Es scheidet sich dann als weifses unlösliches Pulver ab, welches beim Erhitzen das Wasser und einen Theil der Kohlensäure verliert, worauf durch Wasser kohlensaures Kali ausgezogen wird, mit Zurücklassung eines basischen Doppelsalzes, welches aus $KO.CO_2 + 3ZnO.CO_2$ besteht. — Kohlensaures Zinkoxyd-Natron entsteht, nach Wöhler, wenn man metallisches Zink einige Stunden lang mit einer Lösung von kohlensaurem Natron kocht, wobei das Zink sich unter Wasserstoffentwickelung auflöst, und die Flüssigkeit einige Tage stehen lässt, wobei die Verbindung sich in kleinen, stark glänzenden Octaëdern und Tetraëdern auf den ungelösten Zinkstücken absetzt. Diese Krystalle sind in Wasser unlöslich. Nach dem Glühen zieht Wasser kohlensaures Natron daraus aus, mit Zurücklassung von Zinkoxyd. Sie bilden sich nicht, wenn man reines oder kohlensaures Zinkoxyd mit kohlensaurem Natron kocht. Eine entsprechende Ammoniakverbindung erhält man nach demselben, wenn man Chlorzink mit überschüssigem Ammoniak vermischt, so dass der Niederschlag wieder gelöst ist, dann kohlensaures Ammoniak hinzufügt, und das Gemisch an der Luft stehen lässt, wobei die Verbindung sich allmälig in sternförmig vereinigten Nadeln ausscheidet. Sie ist in Wasser unlöslich, wird aber dadurch zersetzt, indem das Wasser kohlensaures Ammoniak auszieht. An der Luft zersetzt sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in entweichendes Ammoniak und in einen milchweifsen geruchlosen Rückstand, welcher beim Erhitzen noch viel kohlensaures Ammoniak entwickelt und beim Glühen 62,2 Proc. Zinkoxyd zurücklässt. Nach Favre besteht diese Verbindung aus $2(ZnO.CO_2) + NH_3$. Nach Lassonne wird sowohl metallisches Zink wie Zinkoxyd von wässerigem kohlensauren Ammoniak aufgelöst, ersteres unter Gasentwickelung. Die Auflösung liefert beim Verdunsten weifse, seidenglänzende Krystalle und wird im concentrirten Zustande durch Wasser getrübt.

Kohlensaures Zinnoxydul und Oxyd sind nicht bekannt und scheinen nicht zu existiren.

Kohlensaure Zirkonerde scheidet sich nicht sogleich aus, wenn man ein Zirkonerdesalz mit kohlensaurem Alkali vermischt; es bildet sich nämlich ein Bicarbonat und ein damit vereinigtes basisches Salz (Berzelius). Durch mehr kohlensaures Alkali entsteht ein Niederschlag, welcher in zweifach-kohlensaurem Alkali löslich ist und nach Her-

mann 76,6 Proc. Zirkonerde und 20,39 Proc. Wasser enthält, daher die Zusammensetzung $2\,Zr_2O_3 \cdot CO_2 + 6\,HO$ besitzt. Nach Klapproth dagegen enthält er 51,5 und nach Vauquelin 55,5 Proc. Zirkonerde. *Schn.*

Kohlensäure, Bestimmung derselben und Trennung von anderen Stoffen. Indem hinsichtlich der Mittel, durch welche die Kohlensäure in ihren Verbindungen aufgefunden und als solche erkannt werden kann, auf den Eingang des Art. Kohlensaure Salze verwiesen wird, sollen im vorliegenden Artikel die Verfahrungsarten angegeben werden, durch welche die Kohlensäure von anderen Stoffen geschieden und ihrer Menge nach bestimmt werden kann.

Aus einer Mischung gasförmiger Stoffe, welche aufser Kohlensäure blofs solche Gasarten enthält, welche von basischen Verbindungen nicht absorbirt werden, kann die Kohlensäure leicht durch Behandlung mit einem Alkali abgeschieden werden. Handelt es sich dabei nicht um grofse Genauigkeit, so braucht man das Gasgemisch nur mit Kalkmilch oder einer Kalilösung in Berührung zu bringen und nach beendeter Absorbtion die eingetretene Volumverminderung zu bestimmen, welche dann direct den Kohlensäuregehalt angiebt. Das so erhaltene Resultat ist jedoch aus den im Art. Eudiometer, Bd. II. S. 1061, angeführten Gründen nur näherungsweise richtig. Zur Erzielung eines genauen Resultats muss eine Portion des zu untersuchenden Gases in einer calibrirten Röhre über Quecksilber aufgefangen, ihr Volum bestimmt, und dann ein an dem Ende eines Eisendrahts befestigtes Stück Kalihydrat durch das Quecksilber hindurch geführt und mit dem Gase in Berührung gebracht werden. Das Kalihydrat muss vor dem Einführen mit Wasser befeuchtet werden, weil es im trockenen Zustande die Kohlensäure nur sehr langsam und unvollkommen absorbirt, und am besten wendet man solches an, welches aufser dem Hydratwasser noch Krystallwasser enthält. Statt es durch Umwickeln mit dem Ende des Drahts an diesem zu befestigen, kann man es nach Bunsen's Verfahren in Form einer Kugel an das Ende desselben angiefsen, worüber der Art. Eudiometer nähere Auskunft giebt, auf welchen auch hinsichtlich der Einzelnheiten dieses Verfahrens überhaupt und der darin zu beobachtenden Vorsichtsmafsregeln verwiesen wird.

Statt die Kohlensäure in einer Gasmischung durch Beobachtung des von dem Alkali absorbirten Gasvolums zu bestimmen, kann dies auch dadurch geschehen, dass man die durch die Aufnahme der Kohlensäure hervorgebrachte Gewichtszunahme des Alkalis bestimmt, indem man das letztere vor und nach dem Versuche wägt. Von dieser Art ist die Methode der Bestimmung der Kohlensäure bei der Elementar-Analyse der organischen Stoffe, wobei man die durch die Verbrennung des Kohlenstoffs derselben gebildete Kohlensäure in concentrirte Kalilauge leitet, wie es im Art. Analyse, organische, näher beschrieben ist. Auf diesem Princip beruhen auch verschiedene Methoden zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Luft, die in dem Art. Atmosphäre, Bd. I. S. 563, angeführt sind.

Wenn das Gasgemisch aufser Kohlensäure noch andere durch Alkalien absorbirbare Gasarten enthält, so muss die Kohlensäure von diesen natürlich durch andere Mittel getrennt werden. Die Gasarten dieser Art, welche der Kohlensäure beigemischt seyn können, sind theils

solche, welche von Wasser in verhältnissmäfsig grofser Menge absorbirt werden, wie Chlor-, Brom-, Jod-, Cyanwasserstoffsäure, Ammoniak, schweflige Säure, theils solche, die das Wasser, ebenso wie die Kohlensäure selbst, nur in geringer Menge absorbirt, wie Schwefelwasserstoff, Chlorgas etc. Erstere können leicht durch Behandeln des Gasgemisches mit wenigem Wasser von der Kohlensäure getrennt werden, wiewohl eine ganz scharfe Trennung auf diesem Wege nicht zu erreichen ist, weil das Wasser sowohl geringe Mengen jener Gase unabsorbirt lassen kann, als auch eine gewisse Menge der Kohlensäure absorbiren wird. Am wenigsten genau wird diese Scheidung bei der schwefligen Säure seyn, weil das Wasser für diese ein viel geringeres Absorbtionsvermögen hat, wie z. B. für Salzsäuregas. Das vorhandene Ammoniak wird als kohlensaures Salz von dem Wasser aufgenommen und lässt also einen entsprechenden Theil der Kohlensäure mit ins Wasser übergehen. Für alle genannte Stoffe lassen sich indess leicht andere Mittel finden, um sie mit Genauigkeit von der Kohlensäure zu scheiden und ihrer Menge nach zu bestimmen. Die Wasserstoffsäuren könnte man gemeinschaftlich mit der Kohlensäure durch ein Alkali aus der Flüssigkeit entfernen und in der alkalischen Lösung durch Fällen mit Chlorbaryum die Menge der Kohlensäure bestimmen. Ebenso würde sich durch Chlorbaryum die mit dem Ammoniak ins Wasser übergegangene Kohlensäure bestimmen lassen. Schweflige Säure und Kohlensäure könnte man gemeinschaftlich an ein Alkali treten lassen, die Gewichtszunahme desselben bestimmen, dann die schweflige Säure in der alkalischen Lösung durch Hineinleiten von Chlor in Schwefelsäure verwandeln, diese als schwefelsauren Baryt wägen, aus dem gefundenen Gewicht die Menge der schwefligen Säure berechnen, und diese dann von der Gewichtszunahme des Alkalis abziehen, worauf der Rest die Menge der Kohlensäure angeben würde. Salzsäure lässt sich auch durch phosphorsaures Natron aus dem Gasgemisch entfernen, indem man dieses im krystallisirten, möglichst wasserhaltigen Zustande an dem Ende eines Drahts befestigt mit dem über Quecksilber stehenden Gas in Berührung bringt (vergl. Bd. II. S. 1064). (Phosphorsaures Natron absorbirt indess nach Pagenstecher, wenigstens wenn es in Wasser gelöst ist, auch die Kohlensäure [1]). In gleicher Art wirkt Borax, sowohl auf Salzsäure, wie auf schweflige Säure und überhaupt die stärkeren, gasförmigen Säuren, während er die Kohlensäure nicht absorbirt. Blausäure kann durch Quecksilberoxyd von der Kohlensäure getrennt werden. Schweflige Säure lässt sich durch eine in die Gasmischung gebrachte Braunsteinkugel (s. Bd. II. S. 1063) abscheiden. Nach Persoz benutzt man zur Abscheidung der schwefligen Säure sehr zweckmäfsig jodsaures Natron, welches man im zerriebenen Zustande auf einen mit Kleister überzogenen Glasstab streut, den man dann in die Gasmischung einführt. Die schweflige Säure wird dadurch rasch in Schwefelsäure verwandelt, die dann das durch die Sauerstoffabgabe entstandene Jodnatrium und zugleich jodsaures Natron zerlegt, wodurch Jodwasserstoffsäure und Jodsäure frei werden, die sich sogleich unter Ausscheidung von Jod zersetzen, welches dann die Stärke blau färbt. Wenn ein aufs Neue hineingebrachter, mit Kleister und jodsaurem Natron überzogener Glasstab nicht mehr blau wird, ist alle schweflige Säure aus dem Gasgemisch entfernt. Schwefelwasserstoff und

[1]) S. pharm. Centralblatt. 1841. S. 285.

Chlor, welche durch Wasser nicht von der Kohlensäure getrennt werden können, lassen sich leicht auf anderem Wege, ersteres durch ein geeignetes Metallsalz, z. B. salpetersaures Bleioxyd, letzteres durch Quecksilber, von welchem es absorbirt wird, oder beide durch gemeinschaftliche Absorption mittelst Alkali und Benutzung des oben angedeuteten Umweges, von der Kohlensäure scheiden oder ihrer Menge nach bestimmen. Nach Gay-Lussac kann man die Kohlensäure vom Schwefelwasserstoff auch dadurch trennen, dass man in das Gasgemisch einen mit Kleister überzogenen und darauf in Braunsteinpulver gewälzten Glasstab führt. Der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs wird dabei von dem Braunstein oxydirt und der Schwefel niedergeschlagen.

Wenn die Kohlensäure in einer Flüssigkeit enthalten ist, so kann sie darin entweder im freien Zustande, blofs von der Flüssigkeit absorbirt, oder sie kann mit Alkalien oder als Bicarbonat mit einer alkalischen Erde oder einem Metalloxyd verbunden vorhanden seyn. Man bestimmt die Kohlensäure in einer solchen Lösung, welche dieser Verbindungsarten auch stattfinden mag, gewöhnlich durch Fällung mit Chlorbaryum, welches die Kohlensäure als kohlensauren Baryt niederschlägt. Wenn die Flüssigkeit sämmtliche Kohlensäure als einfach-kohlensaures Alkali enthält, so wird schon durch blofses Chlorbaryum der ganze Gehalt an Kohlensäure niedergeschlagen. Enthält sie dagegen freie Kohlensäure oder anderthalb- oder zweifach-kohlensaures Alkali, so muss aufserdem, um eine vollständige Fällung der Kohlensäure zu erzielen, noch Ammoniak hinzugefügt werden, von welchem ein geringer Ueberschuss ohne Nachtheil ist. Eine Mischung von Chlorbaryum und Ammoniak zieht aus der Luft schnell Kohlensäure an und es schlägt sich dadurch kohlensaurer Baryt nieder, welcher das Resultat unrichtig machen würde, weshalb der Zutritt der Luft möglichst vermieden werden muss. Man bringt daher am besten die zu fällende Flüssigkeit in eine Flasche, setzt eine hinreichende Menge einer klaren Mischung von Chlorbaryum und Ammoniak hinzu, verschliefst die Flasche und lässt sie nach dem Umschütteln stehen, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat. Dann wird die Flüssigkeit abgezogen und nur, wenn sie nicht ganz klar seyn sollte, rasch und unter Bedeckung des Trichters mit einer Glasplatte filtrirt, der Niederschlag dagegen in der Flasche wieder mit warmem Wasser übergossen und umgeschüttelt, und die Flasche verkorkt stehen gelassen, bis er sich abermals gesetzt hat, worauf die Flüssigkeit wieder abgezogen wird. Erst nachdem man dieses Verfahren vielleicht noch ein oder zwei Mal wiederholt hat, bringt man den Niederschlag selbst aufs Filter und wäscht ihn rasch und unter Bedeckung des Trichters mit destillirtem Wasser aus. Die kohlensaure Baryterde ist in Wasser nicht ganz unlöslich, die ablaufende Flüssigkeit giebt daher beim Verdunsten auf einem Platinblech immer einen ganz geringen Rückstand, auch wenn die vorhandenen Salze vollständig ausgewaschen sind. Man kann daher die Beendigung des Auswaschens nicht auf diese Art erkennen, sondern setzt dasselbe am besten so lange fort, bis eine mit etwas reiner Salpetersäure vermischte Probe des Filtrats durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt wird. Der Niederschlag wird hierauf getrocknet, geglüht (indem man das Filter verbrennt und die Asche mit in den Tiegel bringt) und gewogen und dann aus seinem Gewicht die Menge der Kohlensäure berechnet. Der kohlensaure Baryt verliert bei gewöhnlicher Glühhitze keine Spur seiner Säure, aus dem kohlensauren Kalk wird dagegen leicht

etwas Kohlensäure durch das Glühen ausgetrieben, die dann durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak wieder ersetzt werden muss. Der kohlensaure Kalk ist auch sehr geneigt, sich zum Theil krystallinisch an der Gefäſswand abzusetzen, so dass der Niederschlag nicht vollständig durch Wasser herausgespült werden kann, sondern der festsitzende Theil nach dem vollständigen Ausspülen mit Wasser durch Säure aufgelöst und der Kalk daraus durch kohlensaures Ammoniak wieder gefällt werden muss, welcher Niederschlag dann dem übrigen zugefügt wird. Der kohlensaure Baryt zeigt dagegen diesen Uebelstand nicht. Das Chlorbaryum ist daher zur Bestimmung der Kohlensäure geeigneter, als das Chlorcalcium oder ein anderes Kalksalz, welches übrigens in gleicher Art benutzt wird. Wenn die Flüssigkeit, in welcher die Kohlensäure bestimmt werden soll, auſser dieser noch andere Säuren enthält, welche mit Baryt unlösliche Salze bilden, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure etc., so werden diese zugleich mit niedergeschlagen. Ist von solchen Säuren bloſs Schwefelsäure vorhanden, so wird der Niederschlag, nachdem sein Gewicht bestimmt worden, mit verdünnter Salzsäure behandelt und der schwefelsaure Baryt, welcher dabei ungelöst bleibt, für sich gesammelt und gewogen Zieht man dann dieses Gewicht von dem Gewicht des ursprünglichen Niederschlages ab, so giebt der Rest die Menge des kohlensauren Baryts an. Ist dagegen Phosphorsäure oder eine andere Säure vorhanden, die mit Baryt ein nicht in Salzsäure unlösliches Salz bildet, so ist es in den meisten Fällen wohl am einfachsten, die Menge der Kohlensäure in dem Niederschlag auf die unten anzugebende Art durch Austreibung mittelst einer Säure zu bestimmen. Dieses Verfahren ist auch einzuschlagen, wenn die mit Chlorbaryum gefällte Flüssigkeit Bicarbonate von Erden oder Metalloxyden enthielt, weil diese dann als einfach-kohlensaure Salze mit gefällt werden. Der Niederschlag braucht in diesem Fall natürlich nicht gewogen zu werden, noch darf man ihm glühen, weil dabei Kohlensäure entweichen könnte. — Das vorstehend beschriebene Verfahren benutzt man u. a. zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Mineralwässer, worüber, insofern dabei gewisse Abweichungen eintreten, der Art. Mineralwässer, Analyse derselben, Auskunft giebt.

In den starren Körpern, welche Kohlensäure enthalten, kann die Menge derselben auf zweierlei Art bestimmt werden, nämlich entweder durch Glühen oder durch Behandlung mit einer Säure. In beiden Fällen wird die Kohlensäure ausgetrieben und ihre Quantität ergiebt sich aus dem Gewichtsverlust. Das erstere Verfahren ist nur anwendbar bei denjenigen kohlensauren Salzen, aus denen die Kohlensäure durch mäſsige Glühhitze, wie sie mittelst einer gewöhnlichen Spirituslampe mit doppeltem Luftzug hervorgebracht wird, ausgetrieben werden kann, also bei den kohlensauren Salzen der gewöhnlichen Metalloxyde und einiger Erden, z. B. der Talkerde, dagegen nicht bei denen der Alkalien, der Baryt-, Strontian- und Kalkerde. Das letztere Verfahren ist dagegen für alle kohlensaure Salze anwendbar. Um auf erstere Art die Kohlensäure zu bestimmen, wird eine gewogene Menge der von aller hygroskopischen Feuchtigkeit befreiten Verbindung in einem Platintiegel, oder, wenn die Basis sehr leicht reducirbar ist, z. B. Bleioxyd, woraus leicht durch hineingefallenen Staub eine Spur Blei reducirt und dadurch der Platintiegel verdorben werden könnte, in einem Porcellantiegel möglichst stark geglüht und nach dem Erkalten der Gewichts-

verlust bestimmt. Die Probe wird dann nochmals geglüht und wieder gewogen und dies fortgesetzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr eintritt. Durch Behandeln des Rückstandes mit einer Säure muss man sich dann überzeugen, dass in der That alle Kohlensäure ausgetrieben ist, indem dabei kein Aufbrausen mehr eintreten darf. Sehr häufig enthält die Verbindung, in welcher die Kohlensäure auf diese Art bestimmt werden soll, zugleich Wasser. Dieses wird dann durch das Glühen ebenfalls ausgetrieben, so dass der Gewichtsverlust den Gehalt an Kohlensäure und Wasser zusammengenommen angiebt. Man kann in diesem Fall den Wassergehalt besonders bestimmen und von dem gefundenen Gewichtsverlust abziehen, worauf der Rest die Menge der Kohlensäure ist. Zu diesem Zweck bläst man, nach H. Rose, eine Röhre von schwer schmelzbarem Glas am unteren Ende zu einer Kugel auf, so dass ein kleiner Kolben entsteht, bringt in diesen eine gewogene Menge der zugleich Wasser und Kohlensäure enthaltenden Verbindung, und zieht nun die Röhre des Glaskolbens, ungefähr einen halben Zoll von der Kugel, zu einer Spitze aus und biegt sie zugleich, so dass das Glasgefäfs die Gestalt annimmt, wie sie *ad* im nebenstehenden Holzschnitt zeigt. Nachdem man das Ganze darauf genau gewogen hat, wird das Ende der Spitze in die kleine Vorlage *b* geführt und durch eine Kautschukröhre mit derselben verbunden. Dieselbe besteht aus einer nahe am hinteren etwas aufwärts gebogenen Ende zu einer etwas weiten Kugel ausgeblasenen Röhre, deren vorderer 6 bis 8 Zoll langer Theil mit Stückchen von Chlorcalcium gefüllt ist. Auch dieser Apparat wird nebst der Kautschukröhre vor dem Gebrauch gewogen. Nachdem der Apparat in der angegebenen Weise zusammengestellt ist, wird die Kugel *a* längere Zeit durch eine Spirituslampe erhitzt. Dadurch werden Kohlensäure und Wasser ausgetrieben, welches letztere sich gröfstentheils in der Kugel ansammelt, während der Theil, welcher sich hier nicht verdichtet, von dem Chlorcalcium zurückgehalten wird. Nach genügendem Erhitzen schneidet man die Spitze bei *d* ab, weil ein Wassertropfen in dem Ende derselben hängen bleibt, und wägt dann die Vorlage nebst der in ihr steckenden Spitze, nachdem man vorher ein wenig Luft hindurch gesogen hat, um die schwerere Kohlensäure zu verdrängen. Die Spitze wird dann herausgenommen, getrocknet und gewogen. Zieht man ihr Gewicht dann von der Gewichtszunahme, welche *b* erlitten hat, ab, so giebt der Rest die Menge des Wassers an. Wenn das Glasgefäfs von hinreichend schwer schmelzbarem Glase ist, so kann durch das Glühen in der Kugel *a* auch die Kohlensäure, obschon sie meist nicht so leicht wie das Wasser entweicht, vollständig ausgetrieben werden. In diesem Fall kann man durch Wägung des in *a* gebliebenen Rückstandes auch den gesammten Gewichtsverlust bestimmen und der besondere Glühversuch in einem Tiegel ist dann überflüssig, oder man kann die schon in der Kugel geglühte, aber noch nicht ganz von der Kohlensäure befreite Probe nachträglich in einem Tiegel glühen und dann wägen. Ist die Basis des kohlensauren Salzes von solcher Natur, dass sie sich leicht

Fig. 16.



höher oxydirt, wie Eisenoxydul, Kobaltoxydul u. a., so muss das Glühen in einer Kugelröhre vorgenommen werden, durch welche man während des Versuchs Stickstoff- oder Kohlensäuregas leitet, oder man bestimmt die Kohlensäure darin auf die nun anzuführende Art mittelst einer Säure.

Soll diese Bestimmungsmethode genau seyn, so muss dabei nicht nur aller Verlust durch Spritzen vermieden, sondern auch verhindert werden, dass mit dem Kohlensäuregas Wasser verdunstet. Fritzsche benutzt dazu den nebenstehend abgebildeten Apparat von ganz zweckmäfsiger Einrichtung, bestehend aus zwei mit einander in Verbindung stehenden Kugeln, von denen jede in eine etwa 4 Zoll lange Röhre ausmündet. In die eine Kugel wird eine gewogene Menge der Kohlensäureverbindung, in die andere mittelst eines langen Trichters eine zur Zersetzung derselben hinreichende Menge einer Säure gebracht. Für die meisten Fälle ist Salpetersäure dazu am meisten geeignet, die von salpetriger Säure frei seyn muss, weil diese zum Theil mit verdunsten würde. Salzsäure ist wegen der Möglichkeit der Verdunstung weniger gut, wenigstens darf man sie nicht im concentrirten Zustande nehmen. Wenn die Basis des kohlensauren Salzes mit Schwefelsäure kein unlösliches oder schwer lösliches Salz bildet, ist auch mit Wasser vermischte Schwefelsäure anwendbar. Nach dem Eingiefsen der Säure werden beide Röhren, nachdem man sie zuvor durch etwas Baumwolle von den Kugeln abgesperrt hat, mit Chlorcalcium gefüllt, obenauf wieder etwas Baumwolle gelegt und dann die mit kleinen Glasröhren versehenen Körke eingesetzt. Der ganze Apparat wird nun mittelst eines Drahts an der Waage aufgehängt und sein Gewicht bestimmt, worauf man durch vorsichtiges Neigen die Säure allmälig und in kleinen Antheilen mit der kohlensauren Verbindung in Berührung bringt. Ist die Zersetzung beendigt, so erwärmt man die Flüssigkeit, um die zurückgehaltene Kohlensäure vollends auszutreiben, und zieht dann, nachdem der Apparat wieder erkaltet ist, kurze Zeit Luft hindurch, um die Kohlensäure zu verdrängen. Die hierauf vorgenommene Wägung ergiebt durch die eingetretene Gewichtsverminderung die Menge der Kohlensäure.

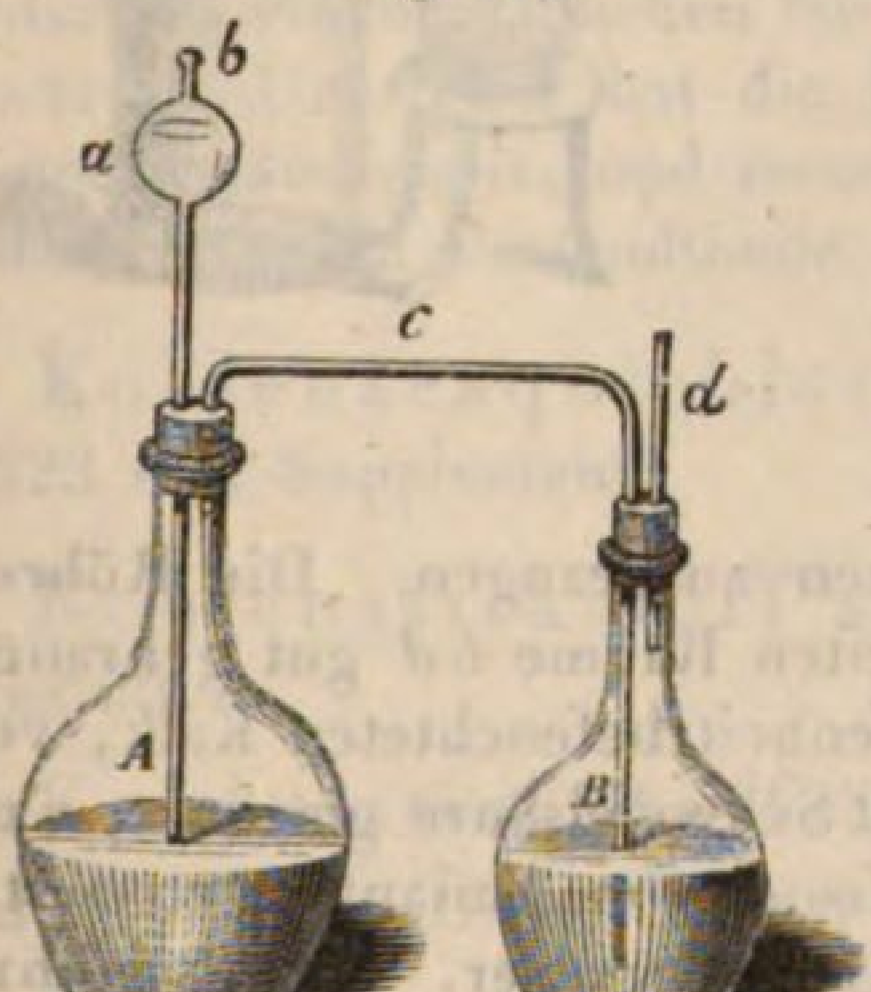
Fig. 17.



In Ermangelung einer solchen mit zwei Kugeln versehenen Röhre kann man mit derselben Genauigkeit den Apparat benutzen, welchen Fresenius und Will zur Prüfung der kohlensauren Alkalien angegeben haben, und welcher in den Supplementen zu diesem Werk, erste Lieferung, S. 103, beschrieben ist, wohin auch hinsichtlich der Art seiner Benutzung verwiesen wird. Hat man eine empfindliche Waage, so müssen die beiden Fläschchen, aus denen der Apparat besteht, kleiner genommen werden, als dort angegeben, und können auch mehr hoch als weit seyn, so dass der Apparat für die Waage nicht zu schwer ist und auf der Schaale Platz findet. Von der zu untersuchenden Verbindung nimmt man dann auch natürlich eine geringere Menge, z. B. etwa 1 Grm. Bei Verbindungen, deren Basis mit der Schwefelsäure ein unlösliches oder schwer lösliches Salz bildet, muss das Verfahren bei Anwen-

dung dieses Apparats etwas abgeändert werden. Statt der Schwefelsäure giefst man in diesem Fall in das Fläschchen *B* Salpetersäure oder nicht zu concentrirte Salzsäure, und die Röhre *d* wird mit einem nicht zu schweren, aber auch nicht zu kurzen Rohr verbunden, welches Chlorcalcium oder mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimsteinstückchen enthält. Der Apparat wird mit diesem Rohr gewogen und der Versuch dann in unveränderter Art ausgeführt, wobei die entweichende Kohlensäure den mit fortgeführten Wasserdampf an das Chlorcalcium oder an die Schwefelsäure abgiebt. Statt mit einem Wachspfropf kann man das Ende der Röhre *a* auch mit einem Pfropf von Gutta-Percha oder Kautschuk verschliefsen. Fresenius empfiehlt für den Fall, dass die Basis des kohlensauren Salzes mit Schwefelsäure ein unlösliches Salz bildet, den nebenstehend abgebildeten Apparat. Die Röhre *a* ist hier in ihrem oberen Theile mit einer angelötheten kugelförmigen Erweiterung versehen und am unteren Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen. In das Fläschchen *A* bringt man, wie sonst, die abgewogene Probe nebst Wasser und in *B* concentrirte Schwefelsäure. In die Kugelröhre *a* wird eine zur Zersetzung hinreichende Menge verdünnter Salpetersäure gefüllt. Die Spitze der Röhre *a* taucht nicht in die Flüssigkeit in *A* und durch ein aufgedrücktes Wachskügelchen *b* wird die Säure am Herausfliefsen durch die Spitze verhindert. Nachdem der Apparat so vorgerichtet und gewogen ist, dreht man die Röhre *a* vorsichtig herab, so dass die Spitze fast auf den Boden von *A* kommt, lässt alsdann durch momentanes Oeffnen des Pfropfs *b* ein wenig Salpetersäure ausfliefsen und fährt damit fort, bis das kohlensaure Salz zersetzt ist. Dann stellt man *A* in heifses Wasser, öffnet den Pfropf ein wenig, saugt die Kohlensäure aus dem Apparat und bestimmt die Gewichtsabnahme.

Fig. 18.

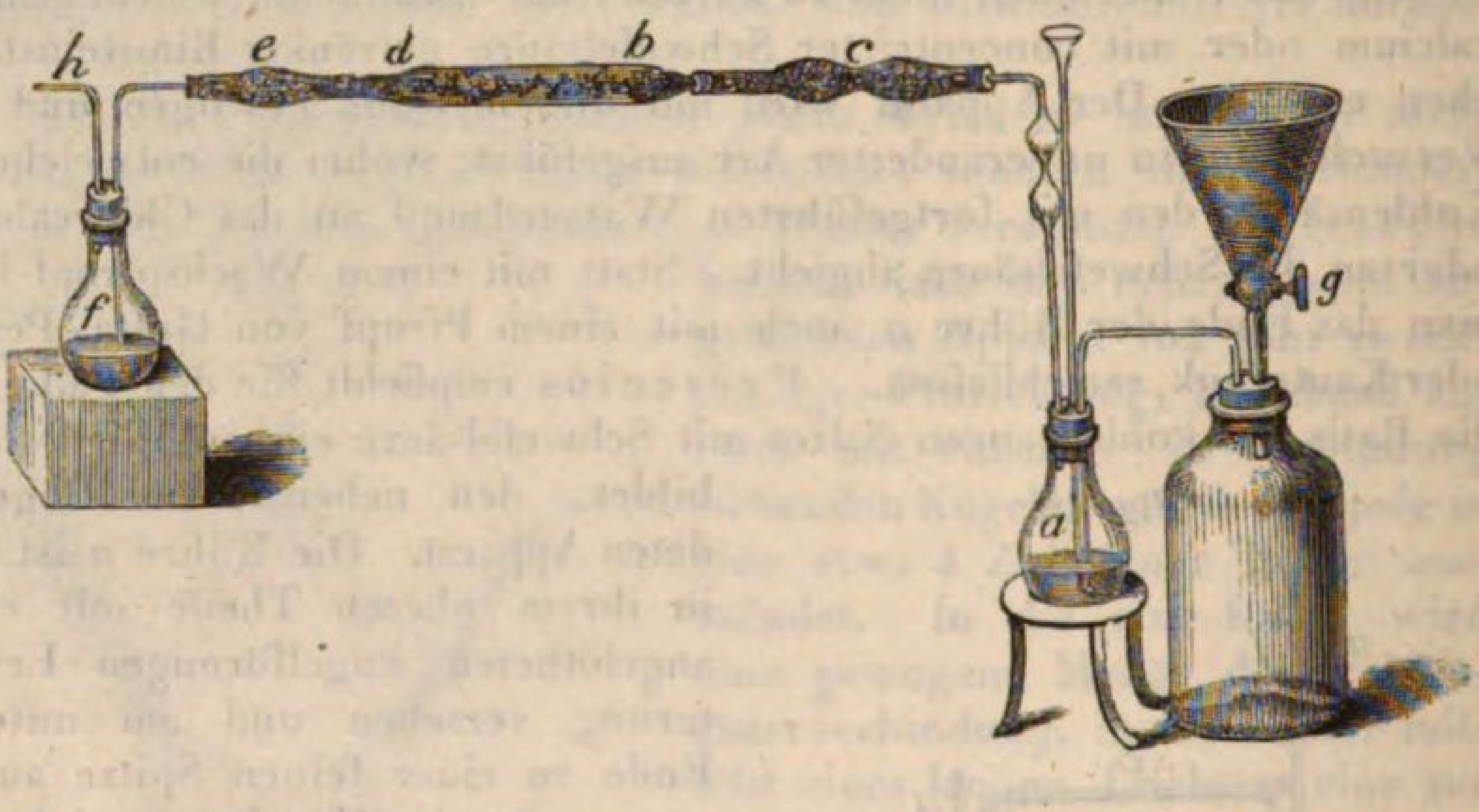


Nach Schaffgotsch kann man in den wasserfreien kohlensauren Salzen die Kohlensäure auch genau auf die Art bestimmen, dass man der gewogenen Probe in einem Platintiegel etwa die vierfache Menge des geschmolzenen (völlig wasserfreien) Boraxglases zusetzt und das Gemisch bei allmälig gesteigerter Hitze glüht, bis der Inhalt des Tiegels ruhig fliefst. Nach dem Erkalten wägt man und findet durch den Gewichtsverlust die Menge der Kohlensäure.

Will man die Kohlensäure nicht aus dem Verluste bestimmen, sondern direct und möglichst genau wägen, so kann man folgenden von Brunner vorgeschlagenen Apparat anwenden. In das Gläschen *a* wird die zu untersuchende Substanz gebracht und mit einer passenden Menge Wasser übergossen; hierauf das Gläschen mit einem gut passenden Korkstöpsel, welcher mit drei Röhren versehen ist, verschlossen. Die gerade aufsteigende Röhre endigt in einen kleinen Trichter zum Eingiefsen von Schwefelsäure, die zweite, mit zwei Kugeln versehene, ist mit ihrer rechtwinkligen Biegung mit einer etwa $1/3$ bis $1/2$ Zoll weiten Röhre *c*, worin sich Amianth mit Schwefelsäure getränkt befindet, in Verbindung, die

dritte endlich führt in eine grofse leere Flasche. Die beiden in die Flüssigkeit *a* eintauchenden Röhren sind an ihrem unteren Ende zu

Fig. 19.



feinen, etwas seitwärts gebogenen Spitzen ausgezogen. Die Röhre *be* enthält in ihrem etwa $\frac{3}{4}$ bis 1 Zoll weiten Raume *bd* gut gebrannten, mit Wasser bis zur krümlichen Beschaffenheit befeuchteten Kalk, von *d* bis *e* dagegen Amianth oder Bimstein mit Schwefelsäure getränkt, welche von dem Kalk durch einen lockeren Pfropf von Amianth getrennt ist. In dem kleinen Fläschchen *f* befindet sich Kalkwasser. Bei Ausführung des Versuchs wird in das Glas *a* durch die Trichterröhre bei geschlossenem Hahn *g* ein wenig Schwefelsäure gegossen und das Herabfliefsen derselben durch ein leichtes Ansaugen mit dem Munde bei *h* befördert. Nun wird die Gasentwickelung abgewartet, dann wieder eine Portion Säure nachgegossen und so fortgefahren, bis die Säure im Ueberschuss vorhanden ist. Dann wird durch Oeffnen des Hahns *g* Wasser, worin etwas Aetzkali gelöst ist, in die Flasche gelassen, wodurch ein Luftstrom durch das Gläschen *a* geführt wird, der die theils in der Flüssigkeit, theils in dem oberen Raum des Gläschens enthaltene Kohlensäure nach der Röhre *be* führt. Endlich wird *a* in ein Schälchen mit Wasser getaucht, welches man durch eine untergestellte Spirituslampe warm erhält und dies einige Zeit fortgesetzt. Es ist gut, den Luftstrom so zu reguliren, dass etwa zwei Gasblasen in der Secunde durch das Kalkwasser dringen, wobei sich dasselbe nie im mindesten trübt. Die Menge der aus dem untersuchten Salz ausgetriebenen Kohlensäure findet man aus der Gewichtszunahme von *be*. Statt Schwefelsäure kann man, wo diese nicht anwendbar ist, zum Austreiben der Kohlensäure natürlich auch Salpetersäure anwenden. *Schn.*

Kohlensäuremesser s. Anthrakometer.

Kohlenschwefelsäure syn. mit Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Kohlenschwefelwasserstoffsäure — Kohlensulfid-Wasserstoff; Rothsäure (Zeise); Hydrothiocarbonsäure. — Von Zeise entdeckt. Formel: $HS . CS_2$.

Diese Verbindung entsteht, wenn man trockenes Kohlensulfid-Ammonium- oder ein anderes lösliches Kohlensulfidsalz mit nur wenig verdünnter Salzsäure übergiefst, und die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Sie scheidet sich dann in schweren ölartigen Tropfen ab. Dabei wird kein Schwefelwasserstoff frei, wenn die angewandte Salzsäure nicht zu concentrirt war. In einem Ueberschuss der Säure löst sich das Oel leicht wieder auf. Durch Waschen mit Wasser gereinigt, bildet sie eine schwere, in Wasser untersinkende, rothbraune durchsichtige Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch. Sie hat die Eigenschaften einer Säure, röthet Lackmuspapier, treibt die Kohlensäure aus deren Salzen aus und verbindet sich mit den Salzbasen unter Wasserbildung zu Kohlensulfidsalzen. Sie erzeugt mit Bleisalzen einen rothen, mit Kupferoxydsalzen einen rothbraunen, mit Quecksilberoxydsalzen einen gelblichen Niederschlag, welcher sich nach einiger Zeit schwärzt. Uebrigens hat die Kohlenschwefelwasserstoffsäure nur eine geringeBeständigkeit, und zersetzt sich bald, auch unter reinem Wasser, in seine näheren Bestandtheile. *H. K.*

Kohlensesquichlorid s. Chlorkohlenstoff, Bd. II. S. 223 und Supplement.

Kohlenstickstoff s. Kohlenstoff, Verbindungen mit Stickstoff.

Kohlenstickstoffsäure, syn. mit Trinitrophenylsäure, s. d. unter Phenylsäure.

Kohlenstoff, einfacher, nicht metallischer Körper. Zeichen C. Atomgewicht = 75,0. Der Kohlenstoff gehört zu den in der Natur am meisten verbreiteten Körpern. Am reinsten findet er sich als Diamant, mit Eisen und Kieselsäure gemengt als Graphit und Anthracit. Aufserdem ist er Bestandtheil der Steinkohle und Braunkohle, so wie aller thierischen und vegetabilischen Gebilde. Künstlich dargestellt haben wir ihn in den Coaks, im Kien- oder Lampen-Rufs, in der Thier- und Pflanzenkohle, verunreinigt mit empyreumatischen Stoffen und denjenigen unorganischen Körpern, welche nach dem Verbrennen des Kohlenstoffs als Asche zurückbleiben. Sehr reinen Kohlenstoff kann man darstellen durch Glühen von Lampenrufs in verschlossenen Gefäfsen; durch Hinüberleiten von ölbildendem Gas über glühendes Eisen; oder indem man die Dämpfe von ätherischen oder empyreumatischen Oelen durch glühende Porcellanröhren treibt; ferner durch Behandlung kohlensaurer Salze mit Kalium; durch Auskochen des Graphits mit Königswasser und Kalilauge etc. In den Hohöfen scheidet er sich zuweilen aus einem mit Kohlenstoff übersättigten Roheisen aus (künstlicher Graphit).

Der künstlich dargestellte Kohlenstoff ist entweder ein mattes, schwarzes Pulver (Rufs), oder er bildet schwarze, mitunter auch bleigraue, mehr oder weniger metallglänzende, compacte oder poröse Massen, welche undurchsichtig sind und nichts von Krystallisation zeigen. Das specif. Gewicht des Kohlenstoffs ist sehr variabel; während wir es beim Diamant = 3,30 — 3,35 und beim Graphit von 1,4 — 2,8 finden und während die Coaks im Wasser untersinken, sind die übrigen künstlich dargestellten Arten des Kohlenstoffs in Folge ihrer Porosität meist so

leicht, dass sie auf Wasser schwimmen. Die Holzkohle kann übrigens dadurch, dass man sie einer sehr hohen Temperatur aussetzt, so dicht werden, dass sie hernach im Wasser untersinkt. Damit hat zugleich ihre Wärmeleitungsfähigkeit zugenommen. Das specif. Gewicht des Kohlenstoffs in Dampfform, aus den gasförmigen Verbindungen derselben hergeleitet, beträgt 0,82922. Die Fähigkeit, Gase zu absorbiren und gewisse Stoffe aus ihren Auflösungen niederzuschlagen, kommt nur der porösen Thier- und Pflanzenkohle zu (vergl. die Art. Diamant, Graphit, Beinschwarz, Kohle, Rufs).

So verschieden auch die genannten Arten des Kohlenstoffs erscheinen, so kommen sie darin alle überein, dass sie geschmack- und geruchlos sind und sich weder schmelzen noch verflüchtigen lassen. Es giebt kein Auflösungsmittel des Kohlenstoffs; weder Wasser noch Alkohol oder Aether, weder Alkalien noch Säuren äufsern eine Wirkung auf denselben.

Verbindungen des Kohlenstoffs: 1) mit Sauerstoff. Der Kohlenstoff besitzt zum Sauerstoff eine bedeutende Verwandtschaft, sie äufsert sich aber meistens erst in höherer Temperatur. Die dichten, compacten Arten des Kohlenstoffs entzünden sich viel schwieriger und erlöschen viel eher wieder, als die porösen, leichten und fein zertheilten. Durch Glühen von weinsaurem Ammoniak-Antimon erhält man eine Kohle, welche sich schon bei sehr geringer Temperaturerhöhung entzündet; auch bei dem in den Pulverfabriken bereiteten feinen Holzkohlenpulver findet zuweilen eine Selbstentzündung statt.

Kohlenstoff und Sauerstoff vereinigen sich in mehreren Verhältnissen, und liefern folgende Verbindungen: Kohlenoxyd, Kohlensäure, Oxalsäure, Mellithsäure, Krokonsäure und Rhodizonsäure. Von diesen entstehen nur die beiden ersteren durch directe Vereinigung ihrer Bestandtheile; Krokon- und Rhodizonsäure sind Producte der trockenen Destillation organischer Körper; die Mellithsäure kommt natürlich im Honigstein vor; die Oxalsäure findet sich auch fertig in der Natur, theils frei, theils an Basen gebunden. Aufserdem ist sie ein Oxydationsproduct vieler organischer Stoffe mit Salpetersäure. Nach dem Verhältniss ihrer Bestandtheile ordnen sich diese Verbindungen folgendermaafsen:

Kohlenoxydgas .	=	$C\,O$
Kohlensäuregas .	=	$C\,O_2$
Oxalsäure . . .	=	$C_2\,O_3$
Mellithsäure . .	=	$C_4\,O_3$
Krokonsäure . .	=	$C_5\,O_4$
Rhodizonsäure .	=	$C_7\,O_7$

2) Mit Wasserstoff. Kohlenstoff und Wasserstoff lassen sich direct auf keine Weise vereinigen, indessen kommen Verbindungen derselben theils in der Natur fertig gebildet vor, theils entstehen sie bei der Zersetzung organischer Körper durch Fäulniss, trockene Destillation oder Elektrolyse. Ihre Zahl ist sehr grofs. Sie kommen in allen drei Aggregatzuständen vor, und isomerische oder polymerische Modificationen derselben finden sich sehr häufig. Man hat ihnen meistens besondere Namen gegeben, unter welchen das Nähere über sie nachzusehen ist (vergl. den Art. Kohlenwasserstoffe). Nach Davy enthält die gewöhnliche Holzkohle immer etwas Wasserstoff, dessen Menge aber nicht constant ist.

3) Mit Stickstoff. Nur in *statu nascenti* oder unter Mitwirkung anderer Körper vereinigen sich Kohlenstoff und Stickstoff mit einander. Durch Glühen thierischer Stoffe, wie Horn, Haare, Blut, Fleisch etc., welche aus Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, erhält man eine Kohle, welche in veränderlichen Mengen Stickstoff enthält (vergl. den Artikel Thierkohle). Wird diese Kohle mit kohlensaurem Kali geglüht, so entsteht eine Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff in bestimmten Verhältnissen, das Cyan, welches mit dem durch die Kohle reducirten kohlensaurem Kali, Cyankalium bildet (vergl. den Art. Cyan). Dies letztere entsteht auch, wenn man Stickstoffgas über eine mit Pottaschenlösung getränkte weifsglühende Holzkohle leitet. — Mit dem Namen Paracyan hat man zwei isomerische Modificationen des Cyans belegt, die jedoch noch problematisch sind.

4) Mit Schwefel verbindet sich der Kohlenstoff zwar direct, aber erst in höherer Temperatur. Man erhält Schwefelkohlenstoff als ein leichtflüssiges, übelriechendes Liquidum, wenn Schwefelgas über glühende Holzkohle geleitet wird. Die dabei zurückbleibende Kohle enthält noch Schwefel, der durch Hitze nicht auszutreiben ist (vergl. den Art. Kohlensulfid).

5) Mit Phosphor. Eine Verbindung von Kohlenstoff mit Phosphor bildet sich bei der Reduction der Phosphorsäure mit Kohle. Sie destillirt mit dem Phosphor über und wird davon getrennt, indem man denselben unter warmem Wasser durch Leder presst. Der Phosphorkohlenstoff bleibt alsdann zurück und wird durch eine Destillation in gelinder Wärme von etwas anhängendem Phosphor befreit (vergl. den Art. Phosphorkohlenstoff).

6) Mit Chlor. Chlor und Kohlenstoff verbinden sich direct auch selbst in höherer Temperatur nicht. Indessen existiren mehrere Verbindungen dieser beiden Körper, welche durch Einwirkung des Chlors auf gewisse Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff oder auf Schwefelkohlenstoff entstehen. Der Wasserstoff wird durch das Chlor allmälig in Salzsäure verwandelt und durch äquivalente Mengen von Chlor ersetzt (vergl. den Art. Chlorkohlenstoff).

7) Mit Brom und Jod. Mit diesen beiden Körpern vereinigt sich der Kohlenstoff ebenfalls nicht direct, überhaupt sind Verbindungen derselben noch nicht bekannt. Was man früher für Brom- und Jodkohlenstoff ansah, enthält nach späteren Untersuchungen noch Wasserstoff (vergl. den Art. Bromkohlenstoff und Jodkohlenstoff).

8) Mit Metallen. Der Kohlenstoff verbindet sich mit den meisten Metallen im Momente ihrer Reduction durch Kohle, oder wenn sie direct mit Kohle zusammengeschmolzen werden. Auch durch trockene Destillation solcher Metallsalze, welche eine vegetabilische Säure enthalten, so wie durch Glühen vieler Cyanmetalle erhält man als Rückstand Verbindungen von Metallen mit Kohlenstoff. Ein geringer Kohlenstoffgehalt ist oft schon hinreichend, die Eigenschaften vieler Metalle bedeutend zu modificiren. Wir sehen dies unter Anderem beim Roheisen, Stabeisen und Stahl. *Wp.*

Kohlenstoffmetalle s. Kohlenmetalle.

Kohlensulfid — Schwefelkohlenstoff, Schwefelkohlenstoffsäure, Schwefelalkohol, fälschlicher Weise auch flüssiger Wasserstoffschwefel genannt. — Von Lampadius im Jahre 1796 entdeckt. Seine Zusammensetzung wurde erst später von Berthollet dem Aelteren, Vauquelin und Thénard festgestellt. Formel: CS_2.

Zusammensetzung:

		in 100 Th.
1 Aeq. Kohlenstoff . .	75,0 .	15,8
2 » Schwefel . . .	400,0 .	84,2
1 Aeq. Kohlensulfid . .	475,0 .	100,0

In Gasform:

$\frac{1}{2}$ Vol. Kohlendampf . .	0,4146
1 » Schwefel . . .	2,2112
1 Vol. Kohlensulfid . .	2,6258

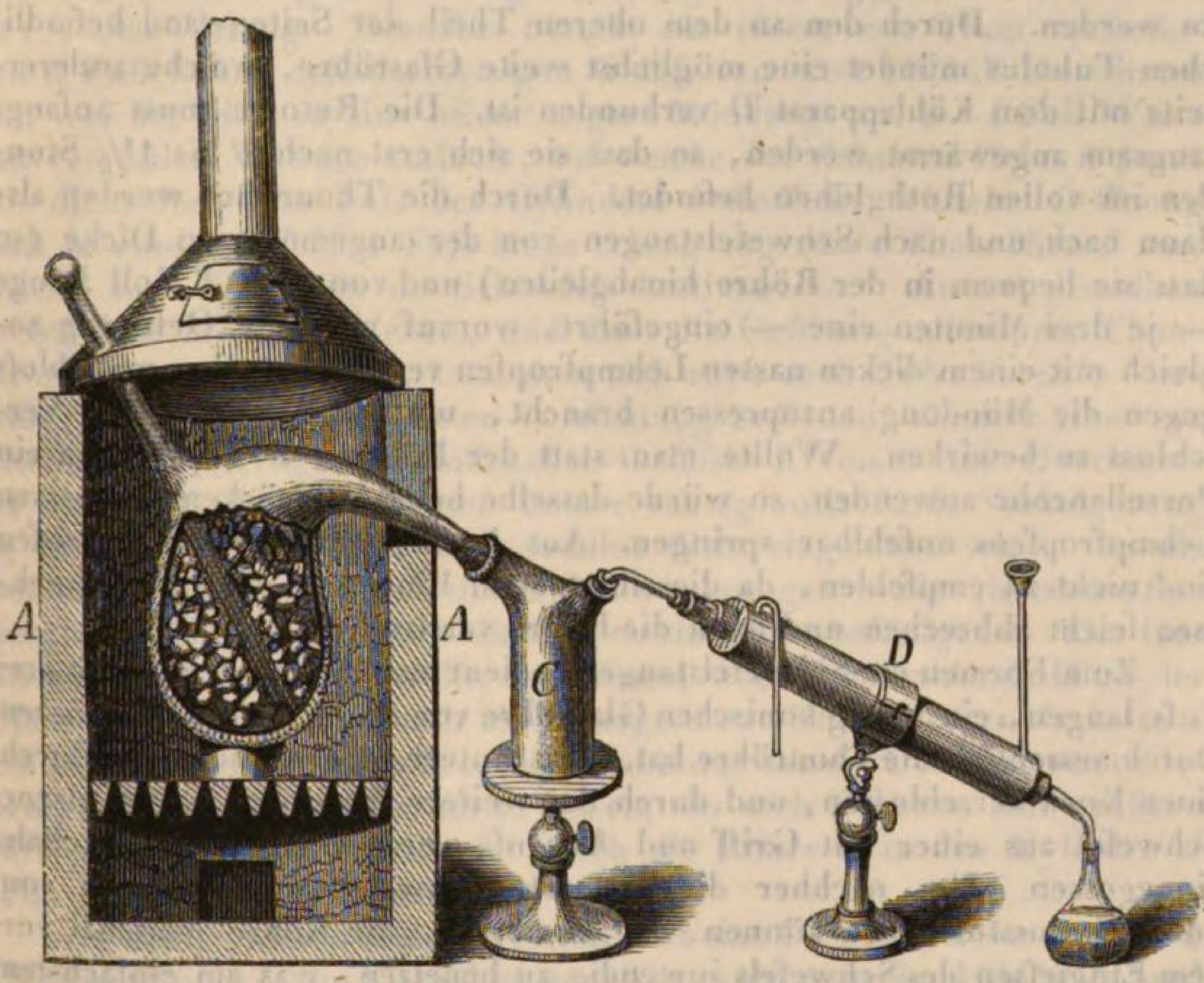
Das Kohlensulfid ist die einzige bis jetzt mit Sicherheit gekannte Schwefelverbindung des Kohlenstoffs. Es entsteht durch directe Vereinigung seiner Bestandtheile, doch bedarf es dazu einer sehr starken Rothglühhitze. Lampadius erhielt es zuerst durch Destillation eines Gemenges von Schwefelkies mit Kohle aus einer Porzellanretorte; dieses Verfahren liefert jedoch stets nur eine geringe Ausbeute. Am zweckmäſsigsten ist es, Schwefeldämpfe in einem geeigneten Apparate über stark rothglühende Kohlen streichen zu lassen. (Ein bloſses Gemenge von Schwefel und Kohle liefert die Verbindung nicht, weil der Schwefel früher abdestillirt, ehe die Kohle die zur Vereinigung erforderliche Temperatur erreicht hat.) In jenem Princip stimmen sämmtliche Vorschläge zur Darstellung des Schwefelkohlenstoffs, deren es eine groſse Zahl giebt, überein, sie unterscheiden sich bloſs durch die Anwendung verschiedener Apparate. Das einfachste Verfahren, wonach man jedoch auch verhältnissmäſsig nur eine geringe Menge der Substanz erhält, besteht darin, dass man ein weites Rohr von Porzellan oder Gusseisen mit Stückchen zuvor ausgeglühter Holzkohle füllt, und seiner Länge nach in einem gut ziehenden Ofen glüht; das vordere der beiden aus dem Ofen hervorragenden Enden mündet durch eine vermittelst eines Korks eingesetzte weite Glasröhre luftdicht in eine doppelt tubulirte Vorlage, aus der ein zweites Rohr in einen passenden Kühlapparat geht, um darin die Dämpfe des sehr flüchtigen Schwefelkohlenstoffs zu condensiren. Sobald die Röhre rothglüht, legt man in das hintere offene Ende derselben einige Stücke Schwefel und verschlieſst es darauf mit einem Kork oder nassen Lehmpfropfen. Der Schwefel, welcher bald anfängt zu schmelzen und sich zu verflüchtigen, wird dadurch gezwungen die glühende Kohlenschicht zu durchstreichen, und man sieht alsbald ölartige Tropfen von Schwefelkohlenstoff in der Vorlage sich ansammeln. Sobald keiner dieser Tropfen mehr übergeht, wird das hintere Ende geöffnet, aufs Neue Schwefel eingelegt und wieder verschlossen und diese Operation von Zeit zu Zeit wiederholt.

Ein anderes, sehr ergiebiges Verfahren, der Hauptsache nach von Pleischl angegeben, welches in wenigen Stunden mit Aufwand gerin-

ger Mühe mehrere Pfunde Schwefelkohlenstoff liefert, und zur Darstellung dieser Substanz in den chemischen Laboratorien sehr zu empfehlen ist, besteht in Folgendem.

In einem cylindrisch ausgemauerten Ofen *AA* (Fig. 20) von 18 Zoll innerem Durchmesser und 20 Zoll Tiefe (bis zum Rost), steht auf einem einige Zoll hohen Untersatz eine etwas längliche tubulirte Retorte aus hessischem Thon, welche etwa 9 Zoll Durchmesser hat und von der Wölbung des Halses bis zum Boden ungefähr 14 Zoll misst. Zur Aufnahme des Retortenhalses ist die vordere Seitenwand des Ofens bis zu einer angemessenen Tiefe durchbrochen. Durch den Tubulus der Retorte wird bis dicht auf den Boden derselben eine am besten aus gewöhnlichem guten Töpferthon bereitete etwas dickwandige Röhre von ³/₄ Zoll innerem Durchmesser eingesetzt, welche so lang seyn muss, dass sie, wie

Fig. 20.



die beistehende Figur zeigt, noch mehrere Zoll aus dem Ofen hervorragt. Sie ist zur Einführung des Schwefels bestimmt. An ihrem untersten Ende, da wo sie den Bauch der Retorte berührt, muss aus ihrer Seitenwand ein Stück ausgebrochen seyn, um den Ausfluss des schmelzenden Schwefels zu erleichtern. Der den Ofenraum bedeckende, möglichst hohe Schornstein aus starkem Eisenblech hat vorn in seinem kegelförmigen Theil eine etwas weite Thür zur Einführung der Kohlen und seitlich einen Ausschnitt, welcher die aus dem Tubulus der Retorte schräg aufsteigende Thonröhre hindurchlässt. — Diese Röhre wird in den dieselbe möglichst eng umschliefsenden Tubulus mit Thon eingekittet. Es ist zweckmäfsig, auch den oberen Theil der Röhre, so weit sie aus der Retorte hervorragt, und die ganze Retorte ungefähr ¹/₂ Zoll dick mit Thon zu beschlagen. Doch darf die ganze Masse nicht auf einmal aufgetragen werden. Man verfährt dabei am zweckmäfsigsten auf die Weise,

dass man die Retorte auswendig mit Salzwasser stark benässt, darauf erst mit einer dünnen Thonschicht (am besten Töpferthon mit fein zerschnittenen Kuhhaaren vermengt) überzieht, dieselbe trocknen lässt, dann abermals anfeuchtet und mit einer neuen Lage bedeckt, und diese Operation noch ein oder zweimal wiederholt, bis der Beschlag die gehörige Dicke erreicht hat. Wenn dieser Ueberzug vollkommen trocken geworden ist, wird die Retorte durch die Mündung des Halses mit zuvor ausgeglühten wallnussgrofsen Stücken von guter Buchenkohle[1]) ganz gefüllt, darauf in den Ofen eingesetzt, die vordere Oeffnung rings um den Hals vermauert, und der vordere Theil des Halses in die denselben eng umschliefsende weite Mündung der Vorlage *C* mit nassem Thon eingekittet. Diese Vorlage lässt man sich am besten von der Gröfse einer weiten Weinflasche aus gewöhnlichem Töpferthon formen und von aufsen mit Glasur überziehen. Sie dient zur Aufnahme des unverändert überdestillirenden, überschüssigen Schwefels, und braucht daher nicht abgekühlt zu werden. Durch den an dem oberen Theil der Seitenwand befindlichen Tubulus mündet eine möglichst weite Glasröhre, welche andererseits mit dem Kühlapparat *D* verbunden ist. Die Retorte muss anfangs langsam angewärmt werden, so dass sie sich erst nach 1 bis $1^1/_2$ Stunden im vollen Rothglühen befindet. Durch die Thonröhre werden alsdann nach und nach Schwefelstangen von der angemessenen Dicke (so dass sie bequem in der Röhre hinabgleiten) und von etwa 6 Zoll Länge — je drei Minuten eine — eingeführt, worauf man die Oeffnung sogleich mit einem dicken nassen Lehmpfropfen verschliefst, den man blofs gegen die Mündung anzupressen braucht, um einen sehr guten Verschluss zu bewirken. Wollte man statt der Röhre von Töpferthon ein Porzellanrohr anwenden, so würde dasselbe beim Aufdrücken des nassen Lehmpfropfens unfehlbar springen. Aus Kreide geschnittene Pfropfen sind nicht zu empfehlen, da dieselben beim Einsetzen oder Herausnehmen leicht abbrechen und dann die Röhre verstopfen.

Zum Formen der Schwefelstangen bedient man sich einer zwei bis drei Fufs langen, ein wenig konischen Glasröhre von etwas kleinerem inneren Durchmesser, als die Thonröhre hat. Das untere engere Ende wird durch einen Kork verschlossen, und durch das weitere Ende der geschmolzene Schwefel aus einer mit Griff und Ausgufs versehenen Porzellanschale eingegossen. Um nachher die erstarrte Schwefelstange bequem von unten herausstofsen zu können, ist es nöthig, die Röhre jedesmal vor dem Eingiefsen des Schwefels inwendig zu benetzen, was am einfachsten durch Füllen mit Wasser und Wiederausgiefsen geschieht. Wollte man den Schwefel in die trockene Röhre giefsen, so würde er sich beim Erstarren so fest an die Glaswände anlegen, dass er sich nur mit Mühe und meistens auf Kosten der Röhre wieder herausbringen liefse.

Nur selten sieht man sogleich Tropfen von Schwefelkohlenstoff aus dem Kühlrohr in die untergesetzte, halb mit Wasser gefüllte Vorlage herabfliefsen. In der Regel erscheinen dieselben erst $^1/_4$ Stunde später, nachdem man angefangen hat, die Schwefelstangen in kurzen Zwischenräumen in die Retorte zu bringen, aber dann pflegen sie bis zu Ende der Operation fast continuirlich rasch auf einander zu folgen. Dieser Process ist stets von einer Schwefelwasserstoffentwickelung begleitet, zu

[1]) Graphit oder Kohks sind nicht anwendbar, sie werden auch in der stärksten Rothglühhitze vom Schwefel nicht angegriffen.

dessen Entstehung wahrscheinlich das von den Schwefelstangen eingeschlossene Wasser, von dem Eingiefsen des Schwefels in die nassen Röhren herrührend, zum Theil gewiss auch der Wasserstoffgehalt der Kohle Veranlassung giebt.

Je mehr man den freien Austritt dieses Gases in die Luft erleichtert, je geringerer Druck daher auf die porösen Wände der Retorte ausgeübt wird, desto reichlicher wird die Ausbeute an Schwefelkohlenstoff seyn. Die Gasleitungsröhre und das Kühlrohr dürfen deshalb keine zu geringen Dimensionen haben, noch darf letzteres bis unter die in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit reichen. Die Menge des mit den entweichenden Gasen fortgerissenen Schwefelkohlenstoffdampfes ist unbeträchtlich, sobald der Kühlapparat *D* beständig mit kaltem (Eis-) Wasser gefüllt erhalten wird.

Zur Darstellung des Schwefelkohlenstoffs im Grofsen verdient vor allen anderen der Fig. 21 (s. d. folg. Seite) abgebildete Apparat von Schrötter[1]) den Vorzug. Derselbe besteht aus einem von Thon verfertigten 2 Fufs hohen cylinderförmigen Gefäfs von etwa 10 Zoll Durchmesser, welcher oben in eine offene engere Mündung von 3—4 Zoll Weite mit vertikalen Wänden ausläuft, auf welche der thönerne Helm *h* passt. Die dicht über dem Fufs des Cylinders befindliche seitliche Oeffnung läuft in eine ungefähr 1 Fufs lange schräg angesetzte Thonröhre *S* aus, welche zum Einführen des Schwefels bestimmt ist. Anstatt denselben in Stücken hineinzuschieben, und dann die Oeffnung mit einem Thonpfropfen zu verschliefsen, kann man sich auch nach Schrötter's Vorschlag der Fig. 22 abgebildeten Vorrichtung bedienen, nämlich eines aus Eisenblech verfertigten cylindrischen Gefäfses *L* von 6 Zoll Durchmesser und 12 Zoll Höhe, dessen untere schräg auslaufende Verlängerung in die Röhre *S* gestellt, und daselbst dicht eingekittet wird. In die konische Verengung des Gefäfses bei *n* passt genau ein abgestumpfter metallischer Kegel, welcher oben an einem Draht befestigt ist. Das Gefäfs wird mit Schwefel gefüllt, und dieser, wenn die strahlende Hitze des Ofens nicht ausreicht, durch ein untergesetztes Kohlenbecken darin zum Schmelzen gebracht. Man braucht alsdann nur den die Oeffnung verschliefsenden Kegel an dem Drahte zu heben, um nach Belieben eine gröfsere oder geringere Menge Schwefel durch die Röhre *S* in den Cylinder *A* (Fig. 21) fliefsen zu lassen.

An dem vorderen Ende des Helms *h* ist eine 3—4 Zoll weite und 4—5 Fufs lange Röhre *o o* aus Eisenblech angefügt, welche gut abgekühlt wird, und mit ihrem anderen Ende *c* in die Vorlage *B* reicht. Letztere ist aus Blech verfertigt und besteht aus drei Theilen, welche durch Muffen, die mit Wasser abgesperrt sind, leicht in Verbindung gesetzt und wieder aus einander genommen werden können. Der Boden läuft in eine offene trichterförmige Röhre *d* von etwa 2 Zoll Länge aus, die in eine ganz mit Wasser gefüllte Flasche *G* reicht, welche auf einem Untersatz in einer mit Ablaufröhre versehenen Schale steht, und leicht gewechselt werden kann. Die Vorlage *B* ist ganz mit Eisstücken gefüllt, und oben bei *f* offen, so dass den sich entwickelnden Gasen, nachdem sie zwischen den Eisstücken hindurch gegangen sind, ein freier Austritt in die Luft gestattet ist, ohne dass sie auf irgend einen Theil des Apparates einen Druck ausüben. Der dampfförmig in die Vor-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 39. S. 297. Die obige Figur ist Schrötter's Chemie entlehnt.

lage mit fortgerissene Schwefelkohlenstoff wird hier durch die Eisstücke vollständig condensirt, und fliefst durch die trichterförmige Oeffnung

Fig. 21.

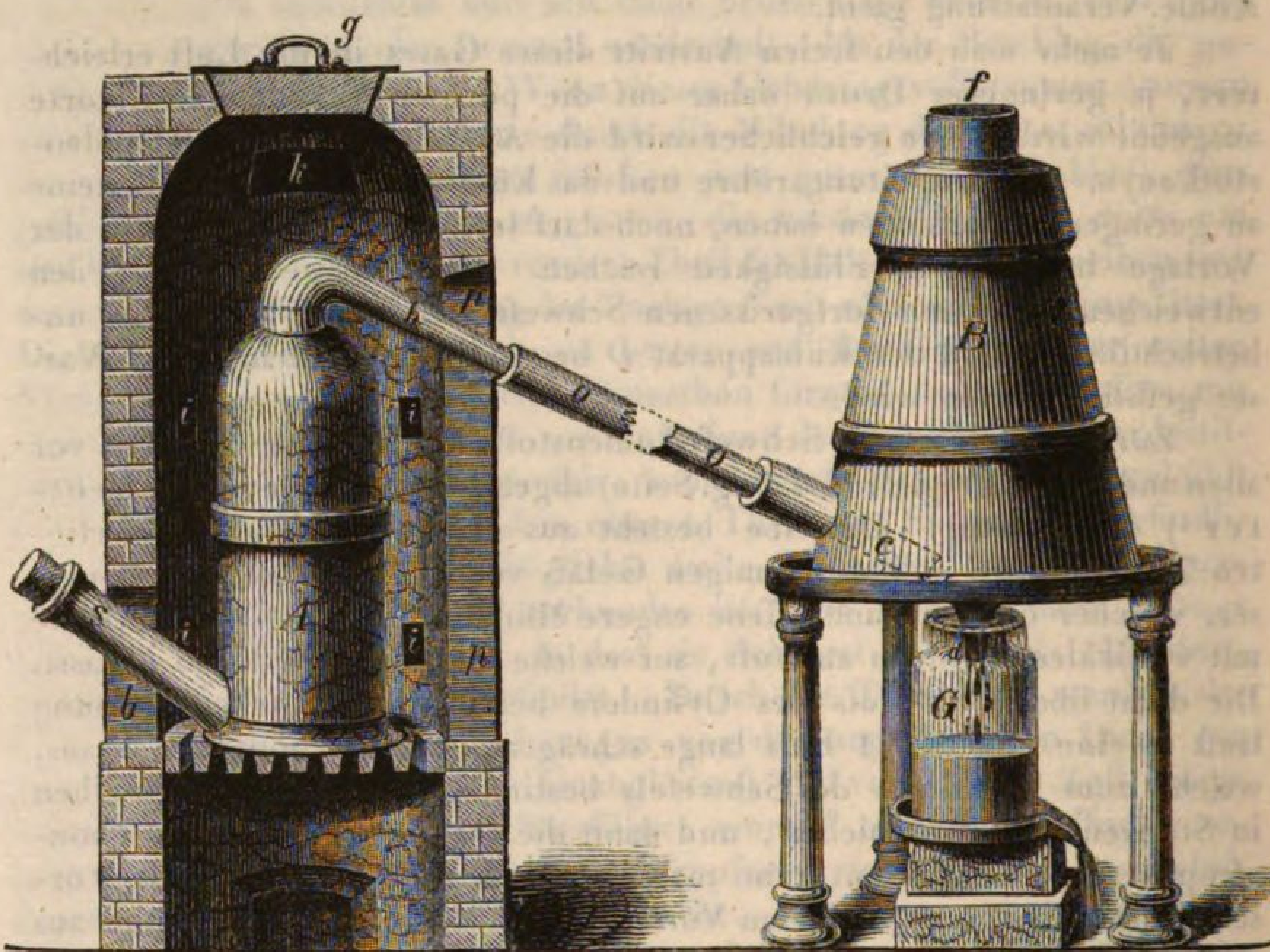


Fig. 22.



des Bodens zugleich mit dem geschmolzenen Eis in die unterstehende Flasche, wo er sich auf dem Boden ansammelt, während das leichtere Wasser oben abläuft.

Das Destillationsgefäfs *A*, nebst dem Ansatzrohr *S*, auswendig mit Thon beschlagen und sorgfältig getrocknet, wird mit wallnussgrofsen Stücken gut ausgeglühter Buchenkohle von oben angefüllt, darauf der ebenfalls mit Thon beschlagene Helm aufgekittet, und das Ganze von der Seite in den Ofen geschoben, so dass der Boden unmittelbar auf den Rost zu stehen kommt. Dieser aus feuerbeständigen Mauersteinen gebaute Ofen hat ungefähr 20 Zoll bis 2 Fufs inneren Durchmesser, und eine der Gröfse des Gefäfses *A* angemessene Höhe, die hintere Seitenwand hat eine etwa 1 Fufs hohe und ½ Fufs breite Oeffnung *b*, um das Rohr *S* bequem hindurchführen zu können. In gleicher Weise ist in der vorderen Wand eine Oeffnung *pp* unausgefüllt gelassen, weit genug, um durch sie den Thoncylinder bequem in den Ofen einzusetzen. Dieselbe wird alsdann nachträglich vermauert und gleichfalls der um das Rohr bleibende offene Raum *b* ausgefüllt. Um eine möglichst gleichmäfsige Hitze zu erzielen, sind die Ofenwände an verschiedenen Stellen mit Luftlöchern (*iiii*) versehen. Die durch einen mit Thon stark ausgefutterten eisernen Deckel *g* verschliefsbare runde Oeffnung des Ofens dient zum Nachfüllen von Kohlen. Seitlich bei *k* mündet ein horizontal gemauerter Kanal, welcher anderseits mit einem benachbarten hohen Schornsteine in Verbindung steht. Das Heizen

des Ofens muss sehr langsam und mit der gröfsten Vorsicht geschehen. Nach Schrötter sind wenigstens 2 Stunden erforderlich, um den Apparat in volles Glühen zu versetzen. Man bringt alsdann 1 — 1½ Pfund Schwefel durch die Röhre *S* hinein, und wiederholt dies von Zeit zu Zeit, wennschon nicht gleich Schwefelkohlenstoff gebildet wird. Meistens vergeht darüber länger als eine Stunde, aber später tritt er dafür in desto reichlicherer Menge auf. Schrötter giebt an, mit diesem Apparat aus 50 Pfund Schwefel binnen 12 — 14 Stunden gegen 40 Pfund Schwefelkohlenstoff erhalten zu haben. Die Ausbeute würde unstreitig viel bedeutender seyn, wenn nicht ein Theil Schwefelkohlenstoffdampf die porösen Wände des Apparates durchdränge und auf diese Weise verloren ginge. Gmelin macht in seinem Handbuch der Chemie, 4. Aufl. Bd. I. S. 639, darauf aufmerksam, dass sich ein Gefäfs nebst Helm aus Gusseisen, welches in der Glühhitze der Einwirkung des Schwefels hartnäckig widersteht, statt des thönernen Apparates vielleicht mit Vortheil anwenden liefse, was in der That geprüft zu werden verdiente.

Nach welcher der obigen Vorschriften man auch den Schwefelkohlenstoff bereiten mag, so erhält man ihn stets als eine gebliche, an Schwefelwasserstoff reiche Flüssigkeit, welche aufserdem viel Schwefel aufgelöst enthält. Um ihn von diesen Beimengungen zu trennen, schüttelt man ihn zu wiederholten Malen mit verdünnten Lösungen von kohlensaurem Natron, und destillirt ihn damit zuletzt bei gelinder Wärme im Wasserbade. Er geht alsdann fast völlig rein als farbloses, durchsichtiges Liquidum in die Vorlage über, und wird durch längeres Stehen über Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium leicht entwässert. In dem Destillationsgefäfs bleibt ein Kuchen von dichtem Schwefel zurück.

Das Kohlensulfid bildet eine wasserhelle, schwere, leicht bewegliche Flüssigkeit von ausnehmend starkem Lichtberechnungsvermögen (= 1,645), einem eigenthümlichen, unangenehmen, an den des Schwefelwasserstoffs erinnernden Geruch, und kühlenden, stechenden, aromatischen Geschmack. Sein specif. Gewicht beträgt 1,293, das seines Gases 2,645 (Gay-Lussac). Es siedet bei 46,6° (47,9, Pierre), wird bei der stärksten Kälte, die man künstlich hervorzubringen vermag, noch nicht fest. Auf die Hand gebracht, verursacht es wie der Aether durch seine Verdunstung ein starkes Gefühl von Kälte. Im Vacuum kühlt es sich in Folge seiner raschen Verdampfung bis zu — 60° C. ab. Ueber die Spannkraft seines Dampfes bei verschiedenen Temperaturen s. den Art. Dampf, Bd. II. S. 447. Das relative Lichtbrechungsvermögen seines Gases ist 5,179.

Es ist im Wasser unlöslich, ertheilt demselben jedoch seinen unangenehmen Geruch, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, sehr brennbar, entzündet sich an der Luft schon bei 360° (Berzelius und Marcet) und verbrennt mit blauer Flamme unter Bildung von schwefligsaurem und kohlensaurem Gas. Es erzeugt dabei eine sehr hohe Temperatur. Sein Dampf im Eudiometer mit Sauerstoff gemengt und durch den elektrischen Funken entzündet, verbrennt mit starker Verpuffung. Lässt man einige Tropfen Schwefelkohlenstoff in einem mit Stickoxydgas gefüllten Cylinder verdampfen und entzündet darauf das Gasgemenge, so verbrennt es ohne Explosion mit einer schnell vorübergehenden Flamme von ungemein intensiver weifser Farbe, welche wahrscheinlich vom glühenden Stickstoff herrührt.

Der Schwefelkohlenstoff ist für viele Körper ein vortreffliches Auflösungsmittel, besonders für Schwefel und Phosphor, welche sich in wenigen anderen Flüssigkeiten lösen. Er nimmt vom Schwefel beim Kochen über das Doppelte seines Gewichts auf, und setzt denselben beim freiwilligen Verdunsten in grofsen, schönen, meistens regelmäfsig krystallisirten rhombischen Octaëdern an. Man kann sich seiner mit Vortheil bedienen, um den Schwefel aus mechanischen Gemengen, z. B. aus Schiefspulver auszuziehen. Die gelbgefärbte Lösung wird durch Alkohol und Aether gefällt, wobei sich der Schwefel in nadelförmigen Krystallen ausscheidet. Blei- und Silberamalgan mit der Auflösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff geschüttelt, nehmen den Schwefel daraus auf. Von Phosphor löst er das Achtfache (nach Böttger sogar das Zwanzigfache) seines Gewichtes auf; durch Verdampfen dieser Lösung erhält man den Phosphor krystallisirt. Lässt man dieselbe von Fliefspapier aufsaugen und an der Luft verdampfen, so entzündet sich der zurückbleibende, fein zertheilte Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur von selbst. Schwefelkohlenstoff, welcher Schwefel aufgelöst enthält, nimmt noch mehr Phosphor auf, indem sich Phosphorsulfuret erzeugt, welches die Lösungsfähigkeit der Flüssigkeit vermehrt. — Jod löst sich im Schwefelkohlenstoff mit intensiv rother Farbe, ohne eine chemische Einwirkung darauf zu üben. $\frac{1}{2000}$ Jod reicht hin, um dem Schwefelkohlenstoff eine rosenrothe Farbe zu ertheilen. Er nimmt aufserdem viele fette und flüchtige Oele, Campher, auch Harze auf, und lässt sich mit tropfbarer Kohlensäure in jedem Verhältnisse mischen.

Verwandlungen des Kohlensulfids: 1) durch Sauerstoff. — Der Schwefelkohlenstoff erhält sich an trockener Luft oder unter luftfreiem Wasser in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, unverändert; aber mit Luft und Wasser zugleich in Berührung, wird er gelb vom ausgeschiedenen Schwefel. Aufserdem werden Schwefelsäure und Kohlensäure gebildet; indess geht diese Oxydation nur langsam von Statten.

2) Durch Erhitzen. Der Schwefelkohlenstoff scheint für sich, wie schon aus seiner Bildungsweise hervorgeht, eine sehr hohe Temperatur ohne Zersetzung zu vertragen. Kalium in seinem Dampfe erhitzt, brennt mit röthlicher Flamme, und bedeckt sich mit einer schwärzlichen Kruste, die sich im Wasser unter Abscheidung von Kohle auflöst. Die Lösung enthält Schwefelkalium. Die gleiche Zersetzung in Kohle und Schwefelmetall erleidet derselbe, wenn man ihn über rothglühendes Eisen (nicht Gusseisen) oder Kupfer leitet. Mit den Oxyden von Eisen, Mangan oder Zinn erzeugt er in der Glühhitze Schwefelmetall nebst schwefligsaurem und kohlensaurem Gas. Glühender Aetzbaryt, Strontian oder Kalk zerlegen den Schwefelkohlenstoffdampf unter Bildung von 2 Aeq. Schwefelmetall und 1 Aeq. kohlensaures Metalloxyd. Mit gelinde glühendem kohlensauren Kali liefert er unter Entbindung von Kohlensäure ein dunkeles geschmolzenes Gemenge von gleichen Atomen dreifach Schwefelkalium und Kohle.

3) Durch Säuren. Schwefelsäure soll den Schwefelkohlenstoff schon in der Kälte in (sich lösenden?) Schwefel und Kohlenstoff zerlegen, wodurch sich die untere Schicht der Säure schwärzt. In der Glühhitze, wenn man beide Dämpfe zugleich durch ein glühendes Rohr leitet, zersetzen sie sich in Kohlenoxyd, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Schwefel. — Salzsäure und Salpetersäure, jedes für sich, wir-

ken nicht auf Schwefelkohlenstoff ein, aber Königswasser verwandelt ihn nach längerer Zeit unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure in eine feste, weifse, krystallinische Verbindung, $C Cl_2 S O_2$, schwefligsaures Kohlensuperchlorid (s. d. unter Chlorkohlenstoffe im Supplement). — Wässerige unterchlorige Säure oxydirt den Schwefelkohlenstoff zu Schwefelsäure und Kohlensäure unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure und Chlor. Mit unterchlorigsaurem Gase verpufft derselbe und zerlegt sich damit in Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlorschwefel und Chlor.

4) Durch Chlor. Trockenes Chlor und Schwefelkohlenstoff wirken, auch im directen Sonnenlichte, langsam auf einander ein, und verwandeln sich, bei Ueberschuss von Chlor nach längerer Zeit vollständig in eine rothbraune Flüssigkeit, welche aus einem Gemenge von Chlorschwefel und Kohlensuperchlorid besteht. Ob demselben die Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung $C\left\{\begin{matrix}S\\Cl\end{matrix}\right.$ d. i. Schwefelkohlenstoff, worin 1 Aeq. Schwefel durch 1 Aeq. Chlor ersetzt ist, voraufgeht, wie Kolbe[1]) vermuthet hat, muss dahin gestellt bleiben. Der eigenthümliche, die Augen stark zu Thränen reizende Geruch, welchen das Zersetzungs-Product zu Anfang besitzt, und der in dem Maafse, als die Umwandlung in Chlorschwefel und Kohlensuperchlorid fortschreitet, wieder verschwindet, lässt wohl auf das Vorhandenseyn einer besonderen intermediären Verbindung schliefsen. Die Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs durch Chlor in Chlorschwefel und Kohlensuperchlorid geht leichter und rascher von Statten, wenn man durch ein zur Hälfte damit gefülltes Gefäfs trockenes Chlorgas leitet, und das, was bei gewöhnlicher Temperatur darin abdunstet, mit dem überschüssigen Chlorgas durch eine stark glühende, mit Porzellanstückchen gefüllte Porzellanröhre treibt (s. Kohlensuperchlorid unter Chlorkohlenstoffe im Supplement). Feuchtes Chlorgas, oder eine Chlormischung von Braunstein und Salzsäure, besonders wenn sie Salpetersäure enthält, auch chromsaures Kali und Salzsäure und andere Chlor ausgebende Flüssigkeiten, verwandeln den Schwefelkohlenstoff nach und nach in Schwefelsäure und schwefligsaures Kohlensuperchlorid (s. d. unter Chlorkohlenstoffe im Supplement). — Brom und Jod sind sowohl im Sonnenlichte wie in der Glühhitze ohne Einwirkung auf Schwefelkohlenstoff.

5) Durch Ammoniak. Schwefelkohlenstoff vereinigt sich mit trockenem Ammoniakgas langsam, und verwandelt sich in eine amorphe, feste, strohgelbe Masse, welche sich, nach Berzelius, bei abgehaltenem Luftzutritt unverändert, nach Laurent[2]), nicht ohne Zersetzung sublimiren lässt. In Berührung mit Wasser oder an feuchter Luft färbt sie sich sogleich pomeranzengelb, nach einiger Zeit citronengelb. Ihre Lösung in Wasser enthält Ammoniumsulfocyanür, Kohlensulfid-Ammonium und vielleicht auch Schwefelammonium. Wahrscheinlich besteht jene strohgelbe Masse aus Sulfocarbamid und Kohlensulfid-Ammonium: $2 CS_2 + 2 NH_3 = C\left\{\begin{matrix}S\\NH_2\end{matrix}\right. + NH_4S.CS_2$, von denen ersteres durch Berührung mit Wasser eine metamerische Umsetzung in Ammoniumsulfocyanür erleidet.

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 45. S. 44.
[2]) Journal für prakt. Chemie, Bd. 44. S. 163.

Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak erhält man als Zersetzungsproducte Kohlensulfid-Ammonium nebst Schwefelcyanammonium und sulfocarbamidsaures Ammoniumsulfuret $NH_4S.C\left\{\begin{matrix}S\\NH_2\end{matrix}\right., CS_2$[1]. Die relativen Mengen, in denen diese Producte, nämlich Kohlensulfid-Ammonium und Schwefelcyanammonium einerseits, und sulfocarbamidsaures Ammoniumsulfuret andererseits, auftreten, variiren je nach der Concentration der Flüssigkeiten, ihrer Temperatur und dem Verhältniss des Ammoniaks zum Schwefelkohlenstoff. Concentrirte Lösungen, Vorherrschen des Ammoniaks im Verhältniss zum Schwefelkohlenstoff, und dabei eine Temperatur von 30° — 40°, begünstigen die Bildung der beiden ersteren Producte; verdünnte Lösungen, ein Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff und eine Temperatur von 10° — 15° die Bildung der letzteren Verbindung. Wenn man 10 Maafs absoluten Alkohol mit Ammoniakgas sättigt, diese Lösung in einer verschliefsbaren Flasche mit 1 Maafs Schwefelkohlenstoff vermischt, so dass dieselbe ganz davon gefüllt wird, und das durch sorgfältiges Schliefsen des Gefäfses gegen den Zutritt der Luft geschützte Gemisch, nachdem es eine braungelbe Farbe angenommen hat, eine Stunde lang in Wasser von 0° stellt, so scheidet sich das Kohlensulfidammonium in federartigen Krystallen oder als gelbes krystallinisches Pulver ab, welches man durch Leinen filtrirt, und mit concentrirtem Alkohol, dann mit Aether einige Male abwäscht. Die Mutterlauge enthält Ammoniumsulfocyanür.

Die Zersetzung, welche das Kohlensulfid durch Anilin erleidet, nämlich in Sulfocarbanilid (s. d. Supplement S. 221) und Schwefelwasserstoff liefert den Schlüssel zur Erklärung des obigen Zersetzungsprocesses. Es ist mit grofser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass das Kohlensulfid und Ammoniak sich in ähnlicher Weise zerlegen, nämlich in Schwefelwasserstoff und Sulfocarbamid, welches als wenig beständiger Körper sich sogleich durch Verdoppelung seiner Atome zu der isomeren Verbindung: Ammoniumsulfocyanür umsetzt, während der anfänglich frei werdende Schwefelwasserstoff sich mit einem zweiten Atom Ammoniak zu Schwefelammonium vereinigt, welches seinerseits wieder mit 1 Aeq. Kohlensulfid zu Kohlensulfid-Ammonium zusammentritt. Diese Metamorphosen lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$\underbrace{CS_2}_{\text{Kohlen-sulfid.}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} = \underbrace{C\left\{\begin{matrix}S\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Sulfo-carbamid.}} + \underbrace{HS}_{\text{Schwefel-wasserstoff.}}$$

$$\underbrace{2\,C\left\{\begin{matrix}S\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Sulfo-carbamid.}} = \underbrace{NH_4.C_2NS_2}_{\text{Ammonium-sulfocyanür.}}$$

$$\underbrace{HS}_{\text{Schwefel-wasserstoff.}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{CS_2}_{\text{Kohlen-sulfid.}} = \underbrace{NH_4S.CS_2}_{\text{Kohlensulfid-Ammonium.}}$$

[1]) Zeise in Schweigger's Journal Bd. 41, S. 100 und 170; und Debus in Annalen der Chemie Bd. 73 S. 26.

Werden dagegen statt der obigen Verhältnisse 100 Volumina von bei 10° mit trockenem Ammoniakgas gesättigten absoluten Alkohol angewandt und diese Flüssigkeit mit einer Auflösung von 16 Volumtheilen Schwefelkohlenstoff in 40 Vol. absoluten Alkohol vermischt, darauf das möglichst damit gefüllte Gefäfs luftdicht verschlossen, geschüttelt, und dann bei 15° ruhig sich überlassen, so krystallisirt aus der braun gewordenen Flüssigkeit zuerst Kohlensulfid-Ammonium. Nach Verlauf von 1½ Stunde fängt auch sulfocarbamidsaures Ammoniumsulfuret an sich auszuscheiden, dessen Menge rasch zunimmt, besonders wenn man die von der ersten Krystallisation durch ein mit Alkohol befeuchtetes Filter rasch abfiltrirte Lösung in einem verschlossenen Gefäfs allmälig bis auf 0° abkühlt. Nach 24 Stunden ist fast alles sulfocarbamidsaure Ammoniumsulfuret in langen citrongelben Krystallen angeschossen, und die Mutterlauge enthält aufser etwas überschüssigem Schwefelkohlenstoff nur noch Kaliumsulfocyanür. Diese Bildung des sulfocarbamidsauren Ammoniumsulfurets durch Vereinigung von 2 Aeq. Kohlensulfuret mit 2 Aeq. Ammoniak:

$$\underbrace{2\,CS_2}_{\text{Kohlen-sulfid.}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak.}} = \underbrace{NH_4S.C\left\{\begin{matrix}S\\NH_2\end{matrix}\right.,CS_2}_{\text{sulfocarbamidsaures Ammoniumsulfuret.}}$$

ist der des carbamidsauren Ammoniumoxyds $NH_4O.C\left\{\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix}\right., CO_2$ (s. d. Supplement S. 157) vollkommen analog. (Die im Supplement S. 159 unter dem Namen Ammoniumsulfocyanhydrat, Berzelius's Sulfurenat, beschriebene Verbindung ist nach einer neuen Untersuchung von Debus (l. c.) nichts Anderes als sulfocarbamidsaures Ammoniumsulfuret. Die von Zeise aufgestellte Formel enthält daher 1 At. HS zu wenig. Ueber den von Zeise Hydranzothin genannten Körper, welcher durch Einwirkung von Chlor auf sulfocarbamidsaures Ammoniumsulfuret entsteht, und hinsichtlich dessen Bd. III. S. 944 auf diesen Artikel verwiesen ist, sehe man den Art. Ammoniumsulfocyanhydrat im Supplement S. 260 und Sulfocarbamidsäure).

Es ist beachtenswerth, dass bei der Einwirkung von Kohlensulfid auf Ammoniak in alkoholischer Lösung der Alkohol selbst an der Zersetzung keinen Antheil nimmt, wie dies der Fall ist, wenn man alkoholische Lösungen von Kohlensulfid und Kali vermischt.

Durch Behandlung von Schwefelkohlenstoff mit wässeriger Ammoniaklösung bei 30° findet eine langsame Zersetzung und Bildung von Kohlensulfid-Ammonium und kohlensaurem Ammoniak statt (Berzelius). Nach Zeise (l. c.) ist in der Flüssigkeit kein kohlensaures Ammoniak aber Ammoniumsulfocyanür enthalten.

6) Durch fixe Alkalien. Wässerige Kalilauge löst den Schwefelkohlenstoff langsam zu einer braunen Flüssigkeit auf und verwandelt sich damit mit Kohlensulfid-Kalium und kohlensaures Kali: $3\,KO + 3\,CS_2 = KO.CO_2 + 2\,(KS.CS_2)$. Wendet man aber statt der wässerigen Lösung eine alkoholische Kalilauge an, so nimmt das Aethyloxyd in der Weise an der Zersetzung Theil, dass sich eine Verbindung: $C_4H_5O.CS_2 + KO.CS_2$, äthersulfokohlensaures Kali, (s. d. Supplement, S. 58) bildet, welche sich in hellgelben Krystallnadeln ausscheidet. — Ueber das Verhalten des Kohlensulfids gegen Schwefelalkalien s. den folgenden Artikel.

Eine der Zusammensetzung des Kohlensulfids entsprechende Verbindung von Kohle und Schwefel, ein Kohlensulfuret, ist bislang nicht bekannt. Uebrigens scheint die Verbindung CS_3 zu existiren, wenigstens ist die Bildungsweise und Zusammensetzung des von Desains durch Behandlung des äthersulfokohlensauren Kalis mit Jod erhaltenen Körpers (Supplement S. 60) $C_4H_5O . C_2S_4O$, und des von Zeise entdeckten Hydranzothin's (Supplement S. 260): $C_2NH_2S_4$ aus sulfocarbamidsaurem Ammoniumsulfuret durch Chlor erhalten, der Art, dass sich die rationelle Zusammensetzung des ersteren durch die Formel: $C_4H_5O . C\left\{\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right., CS_3$ die des letzteren durch die Formel: $C\left\{\begin{matrix}S\\NH_2\end{matrix}\right., CS_3$ ausdrücken lässt.

Die poröse Kohle, welche bei der Gewinnung des Kohlensulfids in der Retorte zurückbleibt, enthält noch viel Schwefel so innig gebunden, dass derselbe durch Glühen nicht ausgetrieben wird. Berzelius vermuthet daher, dass diese Kohle eine kohlenstoffreichere Verbindung von Kohle und Schwefel enthält. Dieselbe Substanz soll nach Proust gebildet werden, wenn man mit Wasser ausgelaugtes, salpeterfreies Schiefspulver in verschlossenen Gefäfsen glüht. Uebrigens möchten hierbei die Aschenbestandtheile der Holzkohle wohl keine unwesentliche Rolle spielen, und ein grofser Theil des Schwefels als Schwefelkalium und Schwefelcalcium darin vorhanden seyn. *H. K.*

Kohlensulfidsalze (Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetalle, Sulfocarbonate, hydrothiocarbonsaure Salze). Das Kohlensulfid verhält sich gegen die Schwefelbasen wie eine Säure, und bildet damit eine Reihe von Salzen, die Sulfocarbonate, welche als kohlensaure Salze betrachtet werden können, worin der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Sie sind im Allgemeinen schwierig darzustellen und viel weniger beständig, als die entsprechenden Sauerstoffverbindungen. Die Verbindungen des Kohlensulfids mit den Sulfureten der Alkalimetalle und der der alkalischen Erden sind im Wasser löslich, sie entstehen durch directe Vereinigung der beiden Bestandtheile, am besten dadurch, dass man jene Schwefelmetalle in einem verschlossenen ganz gefüllten Gefäfs bei 30° anhaltend mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff digerirt. Einfach Schwefelkalium wird auf diese Weise ziemlich leicht in Kohlensulfid-Kalium verwandelt, mehrfach Schwefelkalium verbindet sich nicht damit. Die Auflösungen der Kohlensulfidsalze mit alkalischer Basis haben eine brandgelbe, dunklere Farbe, als die der Heparlösungen, und besitzen einen kühlen, pfefferartigen, hintennach hepatischen Geschmack. Die concentrirten Lösungen oder die trockenen Salze erhalten sich an der Luft ziemlich unverändert, verdünnte Lösungen werden leicht oxydirt und unter Abscheidung von Schwefel in kohlensaure Salze verwandelt. Beim Kochen zersetzen sich auch die concentrirten Lösungen in kohlensaure Salze und Schwefelwasserstoff. Die Verbindungen des Kohlensulfids mit den Sulfureten von Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium verlieren leicht, zum Theil schon beim Verdunsten der Lösungen im Vacuum Schwefelkohlenstoff und verwandeln sich in schwefelbasische Sulfocarbonate. Die Kohlensulfidsalze der schweren Metalle sind sämmtlich im Wasser unlöslich, mehr oder weniger aber in überschüssigem Kohlensulfid-Kalium oder Kohlen-

sulfid-Calcium löslich. Man erhält sie am besten durch Fällen eines löslichen Metalloxydsalzes mit einer Lösung von Kohlensulfid-Calcium.

Beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefäfse werden sämmtliche Kohlensulfidsalze zerlegt, die mit alkalischem Radical schmelzen und verwandeln sich unter Ausscheidung von Kohle in eine höhere 3 At. Schwefel enthaltende Schwefelungsstufe des Metalls. Die Kohlensulfidsalze der Metalle der alkalischen Erden und der eigentlichen Metalle verlieren beim Erhitzen Schwefelkohlenstoff und hinterlassen einfach Schwefelmetall. Die Verbindungen des Kohlensulfids mit den Sulfureten solcher Metalle, von denen noch höhere Schwefelsungsstufen existiren, z. B. Kohlensulfid-Eisenmonosulfuret, nehmen beim Trocknen leicht Sauerstoff auf und verwandeln sich in ein Gemenge oder eine chemische Verbindung von Metalloxydhydrat mit dem Kohlensulfid der höheren Schwefelverbindung des Metalls. Die löslichen Kohlensulfidsalze werden auf Zusatz von Salzsäure leicht zerlegt in Chlormetall und Kohlensulfid-Wasserstoff (Kohlenschwefelwasserstoffsäure, s. d.). Neben den Kohlensulfidsalzen, welche Kohlensulfid mit einer Schwefelverbindung enthalten, existirt noch eine andere Reihe von Salzen, worin Kohlensulfid mit den Oxyden der Alkoholradicale verbunden ist. Von letzteren sind bis jetzt erst das Kohlensulfid-Aethyloxyd, -Amyloxyd und -Methyloxyd bekannt. Berzelius, von der Ansicht ausgehend, dass ein Sulfid sich nicht mit einem Oxyd vereinigen könne, betrachtet diese Verbindungen als Doppelsalze von 1 Aeq. kohlensaurem Salz, mit 2 Aeq. Kohlensulfidsalz und nennt sie Oxysulfocarbonate. Sie finden sich im Nachfolgenden zugleich mit den Schwefelsalzen beschrieben.

Kohlensulfid-Aethyl (Aethylsulfocarbonat): $C_4H_5S \cdot CS_2$. Diese Verbindung entsteht nicht durch directe Vereinigung des Schwefeläthyls mit Schwefelkohlenstoff; sie kann aber leicht erhalten werden, wenn man die dunkelrothe Flüssigkeit von Kohlensulfid-Kalium, welche man beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von einfach Schwefelkalium mit Kohlensulfid erhält, mit Aethylchlorürgas sättigt, darauf einige Tage lang sich ruhig überlässt, während dem sich Krystalle von Chlorkalium absetzen, dann aufs Neue Chloräthylgas hineinleitet, abermals die Krystallisation von Chlorkalium abwartet und dies noch einige Male wiederholt, bis alles Aethylsulfid-Kalium zersetzt ist. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich alsdann das Kohlensulfid-Aethyl als ein ölartiger Körper ab, meistens noch durch Schwefelkohlenstoff verunreinigt, welcher durch Schütteln mit einer kalten wässerigen Lösung von Schwefelkalium oder Kali davon getrennt werden kann. Ungeachtet der grofsen Siedepunktsdifferenz beider Körper soll es nicht gelingen, jenen durch fractionirte Destillation von Schwefelkohlenstoff zu befreien. — Darauf durch Waschen mit Wasser gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet, bildet es ein gelbes ölartiges, in Wasser unlösliches, darin untersinkendes Liquidum von süfsem knoblauchartigen Geruch und angenehm süfslichen, anisartigen Geschmack. Alkohol und Aether lösen es leicht auf. Es fängt bei 160° an zu sieden, lässt sich jedoch, wie aus dem fortwährenden Steigen des Siedepunktes hervorzugehen scheint, nicht ohne Zersetzung destilliren. Beim Erwärmen färbt es sich etwas dunkler, erhält aber mit dem Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder. Es lässt sich entzünden, und brennt mit blauer Flamme. Durch Digeriren mit einer warmen weingeistigen Lösung von Schwefelkalium wird es leicht in Kohlensulfid-Kalium und Schwefeläthyl zerlegt.

Kohlensulfid-Aethyloxyd (Schwefelkohlenstoffäther, Aethyl-Oxysulfocarbonat, Berzelius): $C_4H_5O . CS_2$, nach Berzelius: $C_4H_5O . CO_2 + 2(C_4H_5S . CS_2)$. Die Bildung dieses Körpers ist bereits im Artikel äthersulfokohlensaures Kali, Verwandlungen durch Jod, Supplement, S. 60 u. 61 beschrieben; er muss als ein Zersetzungsproduct der von Desains entdeckten merkwürdigen Verbindung $C_4H_5O . C_2S_4O$, angesehen werden, welche durch Einwirkung von Jod auf eine weingeistige Lösung von äthersulfokohlensaurem Kali in der Kälte entsteht, und welche sich beim Erhitzen in Kohlensulfid-Aethyloxyd, Kohlenoxyd und Schwefel zerlegt: $C_4H_5O . C_2S_4O = C_4H_5O . CS_2 + CO + S$.

Man erhält das Kohlensulfid-Aethyloxyd am leichtesten, wenn man eine gesättigte Lösung von äthersulfokohlensaurem Kali in absolutem Alkohol so lange mit feingepulvertem Jod versetzt und schüttelt, bis sich die über dem erzeugten Jodkalium und Schwefel stehende Flüssigkeit zu bräunen anfängt, worauf man diesen kleinen Ueberschuss von Jod noch durch Zusatz von ein wenig des obigen Salzes wegnimmt, und alsdann der Destillation unterwirft, bis etwa $^3/_4$ des ursprünglichen Volumens der Flüssigkeit übergegangen ist. Dabei entweicht Kohlenoxydgas und Schwefel fällt nieder, welcher mit Jodkalium gemengt nebst dem Kohlensulfid-Aethyloxyd in dem Rückstande enthalten ist. Jene Zersetzung findet nach folgender Gleichung Statt:

$$\underbrace{C_4H_5O . CS_2 + KO . CS_2}_{\text{äthersulfokohlens. Kali.}} + I = \underbrace{C_4H_5O . CS_2}_{\text{Kohlensulfid-Aethyloxyd.}} + KI + CO + 2S$$

Nach dem Erkalten wird die klare Flüssigkeit von dem Ungelösten abgegossen, letzteres auf einem Filter mit Alkohol ausgewaschen und die gemengten Flüssigkeiten destillirt. Wenn der Siedepunkt 150° erreicht hat, wird die Vorlage gewechselt und dann bis zur Trockne destillirt. Das letztere Product ist die obige Aetherart, nur noch mit Alkohol gemengt, von dem sie durch wiederholtes Schütteln mit Wasser leicht befreit werden kann. Sie wird alsdann über Chlorcalcium getrocknet und einer abermaligen Destillation unterworfen, wobei sich ihr Siedepunkt constant auf 220° erhält.

Das so gereinigte Kohlensulfid-Aethyloxyd ist ein klares, gelbliches, neutrales Oel, von starkem, etwas unangenehmen Geruch und süfslichem Geschmack, unlöslich im Wasser, darin untersinkend, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Es hat ein specif. Gewicht von 1,0703 bei 18°, siedet bei 220°, wird bei — 20° noch nicht fest. — Nur die heifse Flüssigkeit lässt sich an der Luft entzünden, und verbrennt unter Entbindung von schwefligsauren Dämpfen. Kalium und Natrium wirken auch in der Wärme nur schwach darauf ein. — Concentrirte Salpetersäure damit gemengt, bewirkt wenige Augenblicke nachher eine heftige Zersetzung. — Mit einer alkoholischen Kalilösung versetzt, erstarrt das Gemisch nach mehreren Stunden zu einem Krystallbrei von kohlensaurem Kali, während sich gleichzeitig Aethylsulfhydrat bildet. Durch noch länger fortgesetzte Einwirkung von weingeistiger Kalilauge, besonders beim Erhitzen, treten weitere Zersetzungsproducte auf, nämlich äthersulfokohlensaures Kali und Schwefelkalium.

Kohlensulfid-Ammonium (Zeise's rothwerdendes Salz):

$NH_4S.CS_2$. Seine Darstellung durch Vermischen einer gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung mit $1/_{10}$ ihres Volumens Schwefelkohlenstoff, ist schon S. 530 beschrieben. Die abfiltrirte und mit absolutem Alkohol, darauf mit Aether rasch gewaschene Krystallmasse wird zwischen Fliefspapier stark gepresst, und muss, gegen Feuchtigkeit möglichst geschützt, in einem luftdicht verschliefsbaren Gefäfs aufbewahrt werden. Es bildet gelbe, im Wasser äufserst leicht lösliche, sich dadurch roth färbende, in Alkohol und Aether beinahe unlösliche Krystalle, die an trockener Luft sich nach und nach verflüchtigen und bei Abwesenheit von Feuchtigkeit durch gelindes Erhitzen fast unverändert sublimiren. Eine Auflösung des Salzes in 8 Th. Wasser besitzt eine rothe Farbe, die beim stärkeren Verdünnen in braun, dann in gelb übergeht. Die Auflösung hält sich in verschlossenen Gefäfsen unverändert, an der Luft wird sie entfärbt, und setzt einen grauen kohlehaltigen Niederschlag ab, ohne dass sich jedoch Schwefelblausäure bildet. In einem verschlossenen Gefäfse, in Berührung mit Alkohol, soll sich das trockene Salz nach und nach in Schwefelwasserstoff und sulfocarbamidsaures Ammoniumsulfuret verwandeln: $2(NH_4S.CS_2) = NH_4S.C\begin{cases}S\\NH_2\end{cases}, CS_2 + 2HS$. — Mäfsig verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure scheiden daraus Kohlenschwefelwasserstoffsäure (s. d.) ab.

Kohlensulfid-Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O.CS_2$. Seine Darstellung durch Erhitzen der von Desains entdeckten Verbindung $C_{10}H_{11}O.C_2S_4O$ findet sich im Art. Amyloxyd, sulfokohlensaures Kali (Supplement S. 179) beschrieben. Seine Eigenschaften und Verhalten sind nicht näher studirt.

Ein Kohlensulfid-Amylsulfuret ist bis jetzt nicht dargestellt.

Kohlensulfid-Baryum: $BaS.CS_2$. Krystallisirtes Schwefelbaryum vereinigt sich ziemlich leicht mit dem Schwefelkohlenstoff zu einem citronengelben, in Wasser schwer löslichen, nicht krystallinischen Pulver, welches sich auf der Innenwand des Gefäfses absetzt. Die darüberstehende Flüssigkeit ist brandgelb. Auch jene citronengelbe Salzmasse ertheilt dem Wasser, womit man sie übergiefst, eine brandgelbe Farbe. Ein Zusatz einer gröfseren Menge Wassers bewirkt, vielleicht durch den Gehalt an atmosphärischer Luft, dass sich die Flüssigkeit roth färbt; doch geht diese Farbe später wieder in brandgelb über. Schon ein einziger Wassertropfen, dem trockenen Salze zugesetzt, ertheilt demselben nach wenigen Minuten eine rothe Farbe, die jedoch beim Trocknen wieder verschwindet. Wird seine wässerige Lösung im Vacuum abgedampft, so erhält man das Salz in kleinen blassgelben durchsichtigen Krystallen.

Kohlensulfid-Calcium: $CaS.CS_2$. Schwefelcalcium mit Wasser und überschüssigem Schwefelkohlenstoff übergossen, und in einem davon ganz gefüllten, verschlossenen Gefäfs bei 30° anhaltend digerirt, löst sich darin zu einer dunkelrothen Flüssigkeit auf, welche beim Verdampfen im luftleeren Raum obiges Salz als eine gelbbraune krystallinische, nach völligem Austrocknen in der Wärme blass citronengelbe Masse zurücklässt. Durch Anziehen von Feuchtigheit färbt es sich wieder braungelb. Es ist im Alkohol und Wasser löslich, in letzterem jedoch unter Zersetzung in ein basisches brandgelbes Salz von mehr hepatischem Geschmack, welches zurückbleibt. Dasselbe bildet sich gleichfalls bei der Bereitung des Kohlensulfid-Calciums, wenn man nicht Koh-

lensulfid im Uebermaafs anwendet. Durch Kochen seiner Lösungen wird das Salz unter Bildung und Abscheidung von kohlensaurem Kalk zersetzt.

Kohlensulfid-Eisen. a) Kohlensulfid-Eisensulfuret: $FeS.CS_2$. Durch Vermischen der Lösungen von Kohlensulfid-Calcium und einem Eisenoxydulsalz entsteht eine tief weinrothe Flüssigkeit, die allmälig immer dunkler wird, und bei auffallendem Licht schwarz wie Dinte erscheint. Bei überschüssigem Eisenoxydulsalz fällt ein Theil der Verbindung als schwarzes Pulver nieder, welches beim Trocknen an der Luft sich oxydirt und in ein Gemenge von Eisenoxydhydrat und Kohlensulfid - Eisensesquisulfuret verwandelt. — b) Kohlensulfid - Eisensesquisulfuret: $Fe_2S_3 . 3CS_2$. Lösliche Eisenoxydsalze erzeugen mit einer wässerigen Auflösung von Kohlensulfid-Calcium einen dunkelbraunen zusammenbackenden Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein umbrabraunes Pulver darstellt. Es ist unlöslich im Wasser, verändert sich durchs Trocknen nicht, und zerlegt sich bei der trockenen Destillation in Schwefelkohlenstoff, Schwefel und einfach Schwefeleisen.

Kohlensulfid-Kalium (Kaliumsulfocarbonat, hydrothiocarbonsaures Kali): $KS.CS_2$, entsteht auf die S. 531 angegebene Weise neben kohlensaurem Kali durch Behandlung von Schwefelkohlenstoff mit wässeriger Kalilauge, auch durch Digeriren einer wässerigen Lösung von einfach Schwefelkalium mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff bis zur Sättigung bei 30°, und Abdampfen bei derselben Temperatur. Am schnellsten und zweckmäfsigsten erhält man es durch Sättigen einer concentrirten weingeistigen Lösung von einfach Schwefelkalium mit so viel Schwefelkohlenstoff, als sich darin aufzulösen vermag, und Abdampfen der gesonderten unteren syrupartigen, tief brandgelben Schicht bei 30°. (Es bilden sich dabei 3 Schichten, die eben genannte schwerere, welche aus einer concentrirten Lösung von Kohlensulfid-Kalium besteht, eine mittlere von überschüssigem Kohlensulfid und eine obere, eine Auflösung von mehrfach Schwefelkalium und Schwefelkohlenstoff in Alkohol). Beim Erkalten der zur Syrupsconsistenz eingedampften Salzlösung schiefst das Kohlensulfid-Kalium mit Krystallwasser als ein gelbes sehr zerfliefsliches Salz an, von kühlendem, pfefferartigem, hintennach hepatischem Geschmack. Zwischen 60° und 80° verliert es sein Krystallwasser und seine krystallinische Textur, zugleich nimmt es eine dunklere, in's Rothe ziehende Farbe an, und hat dann die obige Zusammensetzung. Es ist in Wasser äufserst leicht, in Alkohol sehr schwer löslich, der sich gleichwohl brandgelb davon färbt. Bei abgehaltenem Luftzutritt bis zum Glühen erhitzt, schmilzt es und verwandelt sich in eine schwarze, nach dem Erkalten dunkelbraune Masse, ein Gemenge von dreifach Schwefelkalium und Kohle.

Kohlensulfid-Lithium, $LiS.CS_2$, wie das Kaliumsalz gewonnen, bildet eine pomeranzengelbe Lösung, welche beim Eintrocknen eine an der Luft feucht werdende Salzmasse giebt, die sich im Wasser und Alkohol leicht löst.

Kohlensulfid-Magnesium. Dieses im Wasser lösliche Salz erhält man am Besten durch genaue Zerlegung des Kohlensulfid-Baryums mit schwefelsaurer Magnesia, und Verdampfen der erhaltenen Lösung im luftleeren Raum. Es erleidet dabei indessen immer eine partielle Zersetzung, indem Schwefelkohlenstoff entweicht und ein basisches, schwer

lösliches Salz entsteht, welches sich zuerst als eine Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit absetzt. Zuletzt bleibt eine amorphe, citronengelbe Salzmasse zurück, von der sich ein Theil leicht in kaltem Wasser mit tiefgelber Farbe und pfefferartigem Geschmack, ein anderer Theil, das basische Salz, mit blassgelber Farbe erst beim Kochen löst, dabei jedoch unter Bildung von kohlensaurer Magnesia, wieder eine partielle Zersetzung erleidet.

Kohlensulfid-Mangan. Dieses im Wasser nur wenig mit gelber Farbe lösliche Salz scheidet sich nach dem Vermischen der wässerigen Lösungen von Kohlensulfid-Calcium und Manganchlorür aus der anfangs dunkelbraunen, dann gelb werdenden Flüssigkeit als rothgelbes Pulver ab. Bei der Destillation zerfällt es in Kohlensäure, Schwefel und zurückbleibendes Schwefelmangan.

Kohlensulfid-Methyl: $C_2H_3S.CS_2$. Entsteht nach Cahours[1]) durch Destillation gemengter concentrirter wässeriger Lösungen von methyloxydschwefelsaurem Kalk und Kohlensulfid-Kalium. Das mit dem Wasser in die Vorlage übergehende, darin zu Boden sinkende gelbe Oel, wird über Chlorcalcium getrocknet, darauf rectificirt, und dabei das bei 200° Uebergehende für sich aufgefangen. Durch mehrmals wiederholte Rectification dieses Products erhält man obige Verbindung ziemlich rein als eine gelbliche ölartige Flüssigkeit von 1,159 specif. Gewicht bei 18°. Sie besitzt einen stark durchdringenden Geruch, ist unlöslich im Wasser, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Sie siedet bei ungefähr 104°. Ihre Dampfdichte beträgt dem Versuche zufolge 4,650, was einer Condensation von 1 Vol. Methylsulfuret und 1 Vol. Kohlensulfid zu 1 Vol. Kohlensulfid-Methyl entspricht:

1 Vol.	Methylsulfuret . .	2,142
1 »	Kohlensulfid . . .	2,626
1 Vol.	Kohlensulfid-Methyl	4,768.

Eine alkoholische Kalilösung zersetzt die Verbindung in äthersulfokohlensaures Kali und Schwefelmethyl. Brom wirkt energisch darauf ein und verwandelt sie in eine orangerothe Krystallmasse, im Ansehen dem zweifach-chromsauren Kali äufserst ähnlich, welche im Wasser und Alkohol unlöslich ist, und auch von Aether nur in geringer Menge aufgenommen wird. Beim Verdunsten der ätherischen Auflösung im Vacuum scheidet sich die bromhaltige Substanz in zarten, orangerothen, sehr glänzenden Krystallnadeln ab. Nach Cahours entspricht ihre Zusammensetzung der Formel: $C_2H_2BrS.CS_2$. Sie würde demnach als Kohlensulfid-Methyl betrachtet werden können, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Brom vertreten ist. — Chlor bringt eine ähnliche Metamorphose hervor. — Mäfsig concentrirte Salpetersäure oxydirt das Kohlensulfid-Methyl beim Erwärmen unter Entbindung salpetrigsaurer Dämpfe und Bildung von Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf, und lässt es auf Zusatz von Wasser wieder fallen.

Kohlensulfid-Methyloxyd[2]): $C_2H_3O.CS_2$ (nach Berzelius: $C_2H_3O . CO_2 + 2(C_2H_3S . CS_2)$ Methyl-Oxysulfocarbonat). Durch Zusatz von Jod, in Holzgeist gelöst, zu einer wässerigen Lösung

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. 3ième sér. T. XIX. p. 162.

[2]) Zeise, Annalen der Chemie, Bd. 62. S. 375. Cahours, Annal. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. XIX. p. 158.

von methyloxydsulfokohlensaurem Kali setzt sich nach Desains die Verbindung $C_2H_3O \cdot C_2S_4O$ in ölartigen Tropfen ab; wenn man aber eine Lösung jenes Salzes in Holzgeist mit feingepulvertem Jod versetzt, so erhitzt sich die Flüssigkeit, und eine reichliche Gasentwickelung (der Hauptsache nach Kohlenoxyd, mit Schwefelwasserstoff gemengt) findet statt unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel und Jodkalium. Die darüberstehende braune Flüssigkeit, durch wiederholte Rectification von dem beigemengten flüchtigeren Holzgeist befreit, liefert reines Kohlensulfid-Methyloxyd. Seine Bildung lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{C_2H_3O \cdot CS_2 + KO \cdot CS_2}_{\text{Methyloxydsulfokohlensaures Kali.}} + I = \underbrace{C_2H_3O \cdot CS_2}_{\text{Kohlensulfid-Methyloxyd.}} + KI + CO + S$$

Wahrscheinlich geht, wie bei der correspondirenden Aethyl- und Methylverbindung, seiner Entstehung die Bildung der obigen von Desains entdeckten Verbindung $C_2H_3O \cdot C_2S_4O$ vorauf, welche sich dann beim Erhitzen in $C_2H_3O \cdot CS_2$, Kohlenoxyd und Schwefel, zerlegt.

Es ist ein dünnflüssiges, gelbliches Liquidum von starkem und anhaltendem, etwas aromatischem Geruch und süfsem Geschmack, von 1,143 specif. Gewicht bei 15°, unlöslich im Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es siedet bei 170° bis 172° (154° Zeise), und lässt sich unverändert destilliren, wird bei 0° noch nicht fest. Seine Dampfdichte beträgt: 4,266 (berechnet = 4,214), einer Condensation von 1 Vol. Methyloxyd und 1 Vol. Kohlensulfid zu 1 Vol. entsprechend. Es lässt sich nicht entzünden, aber sein Dampf brennt mit leuchtender Flamme unter Bildung von schwefliger Säure. Mit einer alkoholischen Kalilösung vermischt, setzt es nach einigen Stunden ein weifses Krystallpulver von kohlensaurem Kali ab, und in der Lösung ist Methylsulfhydrat enthalten: $C_2H_3O \cdot CS_2 + KO \cdot HO = C_2H_3S \cdot HS + KO \cdot CO_2$. Nach längerer Einwirkung erzeugt sich aufserdem noch methyloxydsulfokohlensaures Kali. — Chlorgas wirkt schon im zerstreuten Lichte darauf ein, und erzeugt damit einen schön krystallisirenden Körper. Durch einen Ueberschuss von Chlor im directen Sonnenlichte verschwinden die Krystalle, und es entsteht eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei fortgesetzter Einwirkung sich zuletzt wieder in weifse Krystallnadeln verwandelt. Die Natur und Zusammensetzung derselben ist nicht bekannt.

Kohlensulfid-Natrium: $NaS \cdot CS_2$ wird wie das Kaliumsalz erhalten, dem es in seinen Eigenschaften sehr nahe kommt, nur ist es in Alkohol leicht löslich.

Kohlensulfid-Strontium: $SrS \cdot CS_2$, gleicht sehr dem Baryumsalz, ist jedoch etwas leichter löslich im Wasser; diese Lösung hinterlässt beim Verdampfen im luftleeren Raume eine strahlig krystallinische, blass citronengelbe, wie verwittert aussehende Masse.

Kohlensulfid-Wasserstoff: $HS \cdot CS_2$, siehe Kohlenschwefelwasserstoffsäure.

Von den übrigen Kohlensulfidsalzen der eigentlichen Metalle, welche sämmtlich durch Fällen ihrer löslichen Oxydsalze mit Kohlensulfid-Calcium erhalten werden, bildet das Bleisalz einen tief dunkelbraunen nach dem Trocknen schwarzen Niederschlag, welcher alsdann durch Druck Politur annimmt; das Chromsalz: $(Cr_2S_3 \cdot 3CS_2)$ einen graugrünen, dem Oxydhydrat völlig ähnlichen; das Goldsalz: $(Au_2S_3 \cdot 3CS_2)$ einen

dunkel graubraunen, nach dem Trocknen schwarzen Niederschlag. Das Kadmiumsalz fällt mit citronengelber Farbe nieder, ist im Wasser ein wenig löslich; das Kobaltsalz aus der olivengrün gefärbten Flüssigkeit nach 24 Stunden als eine schwarze flockige Masse; das Kupfersalz ist tief dunkelbraun, fast schwarz, im Uebermaafs des Fällungsmittels auflöslich; das Nickelsalz scheidet sich nach 24 Stunden aus der tief braunrothen wenig durchscheinenden Flüssigkeit als schwarzes Pulver ab, worauf erstere durchsichtig braungelb wird. Das Platinsalz ist ein schwarzbrauner, im Uebermaafs des Fällungsmittels mit brandgelber Farbe leicht löslicher, nach dem Trocknen fast schwarzer Niederschlag. Das Quecksilbersalz ($Hg_2S.CS_2$) ist eine dunkelbraune durchscheinende, dem Bleisalz ähnliche Masse, welche nach dem Trocknen schwarz erscheint. Dasselbe verliert dabei wahrscheinlich den Schwefelkohlenstoff, denn beim Erhitzen treten als Zersetzungsproducte nur Quecksilber und Zinnober auf. Die dem Oxyd entsprechende Schwefelverbindung des Quecksilbers mit Kohlensulfid ($HgS.CS_2$), ist schwarz, im Uebermaafs des Fällungsmittels löslich. Verliert ebenfalls beim Trocknen Kohlensulfid und giebt bei der Destillation nur Zinnober. Das Silbersalz schlägt sich mit tief dunkelbrauner Farbe nieder, ist im Uebermaafs des Fällungsmittels löslich; nach dem Trocknen schwarz, glänzend, schwer zu pulvern, giebt bei trockener Destillation Schwefelsilber mit Kohle gemengt, Schwefel und ein wenig Schwefelkohlenstoff. Das Uransalz ($U_2S_3.CS$?) setzt sich aus der anfangs klaren, dunkelbraunen Flüssigkeit nach und nach als blass graubrauner Niederschlag ab. Das Wismuthsalz ist ein schön dunkelbrauner, im Uebermaafs des Fällungsmittels mit rothbrauner Farbe löslicher, das Zinksalz ist ein fast weifser, nach dem Trocknen gelber, halb durchscheinender, das Zinnsalz ($SnS.CS_2$) ein schön dunkelbrauner, beim Trocknen sich nicht verändernder, das Kohlensulfid-Zinnbisulfuret ($SnS_2.2CS_2$) ein brandgelber Niederschlag. *H. K.*

Kohlensuperchlorid }
Kohlensuperchlorür } s. Chlorkohlenstoff, Bd. II, S. 223 und Supplement.

Kohlensuperchlorürdithionsäure, syn. mit Trichlormethyldithionsäure, s. d. unter Methyldithionsäure.

Kohlensuperchlorid-Oxalsäure, syn. mit Trichloracetylsäure, s. d. Supplement S. 20.

Kohlensuperchlorid-Schweflige Säure, syn. mit schwefligsaures Kohlensuperchlorid, s. d. unter Chlorkohlenstoffe (Supplement).

Kohlentiegel s. Tiegel.

Kohlenwasserstoff, leichter — i. e. Grubengas; schwerer — i. e. ölbildendes Gas; doppelt — i. e. Benzol, und ölbildendes Gas.

Kohlenwasserstoffe. Kohlenstoff und Wasserstoff haben bis jetzt nicht direct mit einander vereinigt, sondern immer nur auf Umwegen zusammengesetzt werden können; aber einmal vereinigt, werden sie in der Regel durch starke Verwandtschaftskräfte zusammengehalten. Zahlreiche Verbindungen derselben kommen theils fertig gebildet in der Natur vor, theils können sie auf sogenanntem künstlichen Wege aus organischen Stoffen dargestellt werden. Von den ersteren gehören die meisten der Pflanzenwelt an, und bilden, wie das Terpentinöl, Cubebenöl, Citronenöl, Copaivaöl, Bestandtheile vieler ätherischer Oele und Balsame. Sie sind fast ohne Ausnahme flüssig und flüchtig, in Wasser unlöslich, zum Theil leicht oxydirbar, und in grofser Zahl nach der allgemeinen Formel: C_5H_4 gleich zusammengesetzte, metamere oder polymere Verbindungen. Andere Kohlenwasserstoffe, wie das Steinöl, Grubengas, Fichtelit und andere der sogenannten fossilen Harze, finden sich in der unorganischen Natur, scheinen indessen ebenfalls organischen Ursprungs zu seyn.

Bei weitem die gröfste Menge der bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffe, sowohl feste wie flüssige und gasförmige, ist auf künstlichem Wege, namentlich durch trockene Destillation organischer Stoffe, z. B. von Holz, Steinkohlen, Harzen, organischen Säuren etc. erhalten (vergl. d. Art. Destillation, trockene). Sie zeichnen sich im Allgemeinen durch eine ungewöhnliche Beständigkeit aus, und viele derselben, wie Naphtalin, Paraffin u. a., erhalten sich selbst bei Rothglühhitze unverändert. Kohlenwasserstoffe, und unter diesen fast in der Regel leichter Kohlenwasserstoff (Grubengas) treten ferner unter den Producten der Fäulniss und Verwesung auf, viele lassen sich sogar direct aus ihren Sauerstoffverbindungen durch die Elektrolyse, z. B. von Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure u. a. abscheiden.

Verschieden wie ihr Vorkommen und ihre Bildungsweise ist auch die Zusammensetzung und chemische Natur derselben. Indessen scheinen auch bei dieser Körperclasse gewisse Reihen zu existiren, deren Glieder in bestimmten charakteristischen Punkten übereinstimmen, und sich dadurch von denen anderer Reihen bestimmt unterscheiden. Bekannte Reihen von Kohlenwasserstoffen sind z. B. diejenigen, die wir durch die allgemeinen Formeln: $C_n H_n$, $C_n H_{n+1}$ $C_n H_{n+2}$ zu bezeichnen pflegen, und als deren Repräsentanten oder Prototypen das ölbildende Gas, das Methyl- und Grubengas angesehen werden können. In jenen Formeln bedeutet n stets eine gerade Zahl, die homologen Glieder dieser drei Reihen unterscheiden sich daher durch den Mehr- oder Mindergehalt des Kohlenwasserstoffs C_2H_2 oder eines Multiplums desselben. Dieser Kohlenwasserstoff ist bis jetzt im freien Zustande nicht bekannt, denn das Elayl von Berzelius: C_2H_2, (ölbildendes Gas) hat, wie sich gegenwärtig kaum mehr bezweifeln lässt, ein doppelt so grofses Atomgewicht und muss durch die empirische Formel: C_4H_4 ausgedrückt werden; wir kennen ihn nur aus den Modificationen, welche derselbe durch den Hinzutritt zu anderen chemischen Verbindungen bei diesen bewirkt. Besonders charakteristisch ist die Siedepunktserhöhung um circa 19°, welche flüchtige Körper durch die Aufnahme jenes Kohlenwasserstoffs erfahren. Uebrigens scheint diese Regelmäfsigkeit der Siedepunktsdifferenzen homologer Körper noch manchen Beschränkungen unterworfen, und die Gröfse der Differenz nicht bei allen Reihen dieselbe zu seyn, sondern auch von der chemischen Natur der Körperclasse, von welcher

homologe Verbindungen existiren, abzuhängen. Die neuesten Untersuchungen von Hofmann über die Substitution der Wasserstoffäquivalente im Anilin durch die Alkoholradicale (vergl. Artikel Anilin, Supplement S. 264) haben unter Anderem zu dem höchst interessanten Ergebniss geführt, dass mit der Aufnahme von je 1 Aeq. Methyl an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff, also durch den Zuwachs von C_2H_2 der Siedepunkt der Verbindung anstatt um 20° nur um 10°, durch die Substitution von 1 Aeq. H durch C_4H_5, oder durch die Zunahme von C_4H_4 nur um 20° erhöht wird, etc. Aehnliche Abweichungen von der früheren Regel scheinen auch in den isolirten Alkoholradicalen selbst vorzukommen, denn die Siedepunkte der sich nur um C_2H_2 unterscheidenden Radicale, des Valyls: C_8H_9 und Amyls: $C_{10}H_{11}$ stehen gerade um das Doppelte der gewöhnlichen Differenz, nämlich um 40° aus einander (s. den Art. Radicale, organische).

Nächst jenem noch nicht isolirten Kohlenwasserstoff: C_2H_2 besitzen diejenigen die einfachste Zusammensetzung, welche wir uns durch den Hinzutritt und innige Verschmelzung desselben oder eines Multiplums davon mit 1 Aeq. Wasserstoff entstanden denken können, also die Homologe des Wasserstoffs, und Glieder der Reihe $C_n H_{n+1}$, welche wir als Radicale der Alkohole und Aetherarten theils hypothetisch annehmen, theils im freien Zustande kennen, und die auch ihrer chemischen Natur nach als reine Wiederholungen des Wasserstoffs angesehen werden müssen. Von diesen sind bis jetzt das Methyl, Aethyl, Valyl und Amyl isolirt, ihre Eigenschaften und chemisches Verhalten jedoch erst wenig bekannt. Die bisherigen Untersuchungen dieser Körper haben übrigens ergeben, dass dieselben mit nicht so starken Verwandtschaftskräften begabt sind, als wir bei dem Kakodyl und vielen der einfachen metallischen Radicale beobachten, und bei manchen anderen zusammengesetzten Radicalen, z. B. beim Acetyl, Benzoyl u. a. vorauszusetzen berechtigt sind; denn sie gehen direct weder mit Sauerstoff und Schwefel Verbindungen ein, noch scheinen sie sich auch mit Chlor im Dunkeln zu vereinigen. Die Metamorphosen, welche sie durch Chlorgas im zerstreuten oder directen Sonnenlichte erleiden, sind bis jetzt nicht genauer untersucht; auch ist es wenig wahrscheinlich, dass dadurch die Chlorüre jener Radicale entstehen.

Es dürfte hier der geeignete Ort seyn, um die Meinungsverschiedenheit der Chemiker darüber, ob die als Methyl, Aethyl, Valyl und Amyl beschriebenen Körper die wirklichen Aetherradicale, oder nur isomere oder polymere Verbindungen seyen, zu beleuchten. Wenn man erwägt, in wie geringem Maafse im Allgemeinen homologe Verbindungen, welche sich durch den Gehalt von C_2H_2 unterscheiden, in ihren chemischen Eigenschaften von einander abweichen, wie nahe verwandt z. B. die Essigsäure der Ameisensäure, die Toluylsäure der Benzoësäure, das Methylamin dem Ammoniak u. s. w. sind, so gewinnt man bei unbefangener Prüfung des Gegenstandes die Ueberzeugung, dass auch jene Alkoholradicale, die Homologe des Wasserstoffs, sich in ihrem Hauptcharakter nicht wesentlich von diesem unterscheiden. In der That stehen dieselben dem Wasserstoff so nahe, als man es bei so verchiedener Zusammensetzung nur erwarten kann. Der Wasserstoff lässt sich direct und ohne Hülfe eines vermittelnden Agens eben so wenig, wie jene Alkoholradicale mit Schwefel und Jod verbinden. Zur Vereinigung mit Sauerstoff ist bedeutende Temperaturerhöhung, zu der mit Chlor

Sonnenlicht oder ebenfalls Wärme erforderlich. Unter denselben Bedingungen sehen wir auch das Aethylgas von den beiden letzteren Elementen angegriffen werden. Wenn sich dabei jedoch nicht Aethyloxyd noch Aethylchlorür bilden, sondern die ohne Zweifel viel mächtigeren Verwandtschaftskräfte des Chlors und Sauerstoffs zu den Bestandtheilen desselben geltend machen, so darf diese erfahrungsmäfsig noch nicht einmal hinlänglich constatirte Thatsche durchaus nicht befremden. — Auch ist nicht zu übersehen, dass alle bis jetzt isolirten Alkoholradicale in Gasform genau dieselbe Condensation ihrer Elemente zeigen, welche sie in ihren Verbindungen besitzen.

Andererseits hat man, in dem Vorurtheil befangen, dass das Aethyl, und die Alkoholradicale überhaupt, mit sehr starken positiven Verwandtschaftskräften begabt seyn müssten, auf Grund der einzigen Thatsache hin, dass sie sich nicht gleich dem Kalium und Kakodyl schon direct mit Sauerstoff, Schwefel etc. vereinigen, ihre Identität mit dem in den Aethylverbindungen hypothetisch angenommenen Aethyl in Abrede gestellt. Jenes Vorurtheil hat seinen Ursprung offenbar in dem Umstande, dass alle früheren Versuche, die Aetherradicale aus ihren einfachen Verbindungen durch Behandlung mit den stärksten Reductionsmitteln abzuscheiden, ohne Erfolg blieben. Man hat aus der Beobachtung, dass das Aethyloxyd, Aethylchlorür u. a. durch Zusammenbringen mit Kalium, nicht wie das Wasser, die Chlorwasserstoffsäure und die entsprechenden Verbindungen anderer einfachen Elemente, in seine näheren Bestandtheile zerlegt wird, folgern zu müssen geglaubt, dass eine übermäfsige Vereinigungskraft das Aethyl mit den negativen Elementen zusammenhalte, und deren Abscheidung durch Kalium verhindere. Die wahre Ursache dieser Erscheinungen liegt aber, wie wir gegenwärtig wissen, darin, dass das Kaliumoxyd und Kaliumchlorür, welche entstehen müssten, wenn Aethyloxyd und Chloräthyl von Kalium bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt würden, in den sich zersetzenden Flüssigkeiten unlöslich sind, dass aber dieselben Verbindungen im Wasser und der Chlorwasserstoffsäure nicht allein sehr löslich sind, sondern sogar noch starke chemische Verwandtschaft zu denselben besitzen. Da aufserdem die Anwendung hoher Temperaturen zur Beförderung der Reduction wegen der leichten Zersetzbarkeit jener Radicale unstatthaft ist, und da ferner alle bis jetzt bekannte flüssige, binäre Aethyl-, Methyl- und Amylverbindungen Nichtleiter des galvanischen Stroms sind, daher eine Reduction durch Elektrolyse auf sie ebenfalls nicht anwendbar ist, so bleiben uns nur wenige der gewöhnlichen Wege übrig, um die Aetherradicale abzuscheiden, und die Isolirung derselben gehört daher zu den schwierigsten Aufgaben. Jedoch wird diese Schwierigkeit weit mehr von der eigenthümlichen Natur ihrer Verbindungen als durch die supponirte grofse Affinität der Radicale zu den negativen Elementen verursacht. Es ist gleichwohl dem Scharfsinne Frankland's geglückt, jenes Problem auf sehr einfache Weise zu lösen.

Man könnte der obigen Behauptung, dass die Aetherradicale Wiederholungen von Wasserstoff seyen, und diesem in ihrem chemischen Charakter sehr nahe stehen, wofür die Uebereinstimmung der Ameisensäure $HO.H^\frown C_2O_3$ und Essigsäure: $HO.(C_2H_3)^\frown C_2O_3$, des Ammoniaks $H.NH_2$, und des Methylamins $(C_2H_3).NH_2$ und endlich die grofse Aehnlichkeit der Radicale, des Wasserstoffs, Methyls, Aethyls u. s. w. selbst Belege darbieten, die Thatsache entgegenstellen, dass die chemi-

schen Eigenschaften anderer homologer Verbindungen derselben Reihe, z. B. die der Chlorverbindungen, der Chlorwasserstoffsäure und des Chlormethyls oder Chloräthyls nicht die entfernteste Aehnlichkeit mehr erkennen lassen. Immerhin sind diese Verschiedenheiten nicht gröſser, als die der Chlorwasserstoffsäure und des Chlorkaliums. So lange wir aber den Wasserstoff in Bezug auf seine chemischen Verwandtschaftskräfte den Alkalimetallen an die Seite stellen, darf auch das abweichende Verhalten der Chlor- oder Cyanwasserstoffsäure von dem des Chlormethyls und Cyanmethyls nicht als absolut beweisend für die Verschiedenartigkeit ihrer Radicale angesehen werden. Worauf diese höchst merkwürdige Verschiedenheit der genannten Verbindungen beruht, ist bei dem heutigen Stande der Wissenschaft noch unmöglich zu erklären. Gleichwohl fehlt es auch dieser Körperclasse nicht an namhaften Analogien. Vor allem verdient die vollkommene Uebereinstimmung, welche die Cyanäther in ihrem Verhalten gegen Kalihydrat mit der Cyanwasserstoffsäure darbieten, beachtet zu werden. Auſserdem scheinen diese einfachen Aetherarten keineswegs der sauren Eigenschaften, wodurch die correspondirenden Wasserstoffverbindungen charakterisirt sind, zu entbehren. Denn, wie neuerdings von Hofmann[1]) beobachtet ist, vereinigt sich das Jodäthyl unter sehr heftiger Wärmeentwickelung mit dem Triäthylamin: $(C_4H_5).N(C_4H_5)_2$ (Ammoniak, worin die drei Wasseräquivalente durch Aethyl vertreten sind), zu einem dem Jodkalium äuſserst ähnlichen Salz, worin das Jodäthyl dieselbe Rolle spielt, wie die Jodwasserstoffsäure nach ihrer Vereinigung mit Ammoniak im Jodammonium. In dieser Richtung weiter fortgesetzte Versuche werden wahrscheinlich zur Auffindung noch mancher anderer Analogien führen.

Man hat sich bei der Motivirung der Ansicht, dass die Aetherradicale im freien Zustande mit starken Affinitäten begabt seyn müssten, vielfach auf die Eigenschaften des Kakodyls berufen, allein gewiss mit Unrecht; denn so wenig das Verhalten des Kaliums maaſsgebend seyn kann für die Entscheidung der Frage, ob der freie Wasserstoff oder Platin für Radicale zu halten sind, eben so wenig und noch viel weniger darf aus dem groſsen Vereinigungsbestreben des freien Kakodyls auf den chemischen Charakter der Aetherradicale eine Folgerung gezogen werden. Die chemische Constitution des Aethyls und Kakodyls, ganz abgesehen davon, dass letzteres noch ein jenem fehlendes Element enthält, kann nicht verschiedener gedacht werden, wenn wir die im Art. Kakodyl adoptirte Formel $(C_2H_3)_2{}^\frown As$ als den wahren Ausdruck seiner rationellen Zusammensetzung betrachten. Dem Kakodyl hinsichtlich seiner chemischen Constitution sehr nahestehend und andererseits dem Aethyl noch viel mehr verwandt ist das Acetyl $(C_2H_3)^\frown C_2$, von welchen sich mit der gröſsten Sicherheit voraussagen lässt, dass es dem Kakodyl ähnliche Verwandtschaftskräfte besitzt. Gleichwohl muss die Ansicht, dass das Aethyl dem Acetyl ähnliche Affinitäten besitze, aus dem nämlichen Grunde als durchaus ungerechtfertigt zurückgewiesen werden.

Neuerdings ist von Hofmann die Vermuthung ausgesprochen, dass das Aethyl, Valyl und Amyl sich im Augenblicke ihrer Abscheidung in isomere Verbindungen von doppeltem Atomgewicht umsetzen,

[1]) Einer Privatmittheilung entnommen.

und Wasserstoffverbindungen anderer Radicale mit doppelt so grofsem Kohlenstoffgehalt seyn möchten, nämlich Aethyl $=(C_8H_9)H$ (Valylwasserstoff), Valyl $=(C_{16}H_{17})H$, Amyl $=(C_{20}H_{21})H$. Hofmann hat sich bei der Begründung dieser Ansicht hauptsächlich auf den Umstand gestützt, dass die Differenz der Siedepunkte des Valyls und Amyls nicht 20°, wie es die Formeln C_8H_9 und $C_{10}H_{11}$ erwarten lassen, sondern in Uebereinstimmung mit den Formeln: $(C_{16}H_{17})H$ und $(C_{20}H_{21})H$ 40° beträgt. Diese Hypothese ist gewiss im höchsten Grade der Beachtung werth, und eine Entscheidung über die Richtigkeit derselben auf experimentellem Wege dürfte nicht schwierig seyn. Uebrigens möchte jene Thatsache allein bei der Beurtheilung dieser Frage in dem Maafse weniger entscheidend seyn, als das Gesetz der Regelmäfsigkeit der Siedepunktsdifferenzen nicht ohne Ausnahme ist, wovon schon oben S. 541 ein Beispiel angeführt wurde.

Bei dem gegenwärtigen Stande der Frage über die Identität der für die Alkoholradicale angesprochenen Kohlenwasserstoffe mit den in den Aetherarten hypothetisch vorhandenen Radicalen, ist weder die eine noch die andere Ansicht durch einen stricten Beweis zu widerlegen. Jedenfalls hat die Annahme dieser Identität den Vorzug der gröfseren Einfachheit.

Gleich dem Kohlenwasserstoff C_2H_2 haben auch noch verschiedene andere Kohlenwasserstoffe die Fähigkeit, mit Wasserstoff zu organischen, dem Aethyl etc. ähnlichen Radicalen zusammenzutreten, so der Kohlenwasserstoff C_6H_4 im Allyl C_6H_5, der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_4$ im Phenyl u. a. Dadurch, dass diese Radicale wiederum den Kohlenwasserstoff C_2H_2 oder ein Multiplum desselben in sich aufnehmen, entstehen neue Reihen, welche denen der Aetherradicale ganz paralell laufen. So existiren vom Phenyl in den Paarlingen der Toluylsäure und Cuminsäure, die Homologe $C_{14}H_7$ und $C_{18}H_{11}$, vom Allyl die Homologe C_4H_3, C_8H_7, $C_{10}H_9$ in deren Wasserstoffverbindungen, nämlich dem ölbildenden Gas, Butyren und Amylen.

Alle jene Radicale zeigen ferner darin eine Uebereinstimmung mit dem Wasserstoff, dass sie sich mit C_2, zum Theil auch mit anderen Elementen wie Zink, Arsenik, Antimon zu sogenannten gepaarten Radicalen vereinigen, worin sie als Paarlinge auftreten, so (dem Wasserstoff im Formyl, $H^\frown C_2$ analog) das Methyl im Acetyl: $(C_2H_3)^\frown C_2$, das Aethyl im Metacetyl $(C_4H_5)^\frown C_2$, das Phenyl im Benzoyl $(C_{12}H_5)^\frown C_2$ etc. Diese Radicale, von denen bis jetzt (mit Ausnahme des Kakodyls) keine im freien Zustande bekannt ist, zeichnen sich im Allgemeinen vor den Aetherradicalen durch eine viel gröfsere Beständigkeit ihrer Verbindungen, und, wie man aus dem Verhalten derselben wohl schliefsen darf, durch viel stärkere Verwandtschaftskräfte aus.

Wenn sich der Kohlenwasserstoff C_2H_2 oder die Multipla desselben mit C_2 vereinigen, so entstehen dadurch Wiederholungen, Homologe vom Radical der Oxalsäure, deren Sauerstoffverbindungen mit dieser sehr nahe übereinstimmen. Bekannte Oxydationsstufen derartiger Radicale sind die Bernsteinsäure $(C_2H_2)^\smile_\frown C_2O_3$, Adipinsäure: $(C_4H_4)^\smile_\frown C_2O_3$, Korksäure: $(C_6H_6)^\smile_\frown C_2O_3$ u. a.

Die Aetherradicale besitzen die merkwürdige Eigenschaft, dass sie, obwohl selbst nur Wiederholungen vom Wasserstoff, sich dennoch wieder mit Wasserstoff vereinigen, und damit neue Kohlenwasserstoffe eigenthümlicher Art bilden, deren Zusammensetzung durch die allgemeine

Formel $C_n H_{(n+2)}$ repräsentirt wird. Von diesen Kohlenwasserstoffen sind verhältnissmäfsig erst wenige bekannt, so der Methylwasserstoff: $(C_2H_3)H$ (Grubengas), Aethylwasserstoff: $(C_4H_5)H$, (das durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl bei Gegenwart von Wasser gebildete sogenannte Methyl), und der Amylwasserstoff: $(C_{10}H_{11})H$. Diesen schliefsen sich aus der Phenylreihe, das Benzol: $(C_{12}H_5)H$, Toluol: $(C_{14}H_7)H$, Cumol: $(C_{18}H_{11})H$ und Cymol: $(C_{20}H_{13})H$ an, so wie auch das Naphtalin: $(C_{20}H_7)H$ u. a.

Jene Verbindungen sind dadurch charakterisirt, dass das zu dem Radical hinzugetretene Wasserstoffäquivalent durch geeignete Behandlung entweder direct oder auf Umwegen durch andere Elemente vertauscht werden kann, z. B. durch Chlor, Untersalpetersäure, Amid, welches letztere in Verbindung mit dem übrig bleibenden Radical alsdann die sogenannten Aminbasen, Methylamin, Aethylamin, Phenylamin (Anilin) bildet.

Unter der allgemeinen Formel $C_n H_n$ pflegt man eine den vorigen parallel laufende Reihe von Kohlenwasserstoffen zusammenzufassen, welche sich von den Aetherradicalen durch den Mindergehalt von 1 Aeq. Wasserstoff unterscheiden. Sie entstehen zum Theil durch einfache Wasserentziehung der Alkohole, so das ölbildende Gas C_4H_4 durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Phosphorsäure auf Alkohol: $C_4H_5O . HO + 2PO_5 = C_4H_4 + 2(HO . PO_5)$, zum Theil bei der trockenen Destillation vieler organischen Verbindungen, zum Theil durch Umsetzung der Elemente der Aetherradicale neben den Wasserstoffverbindungen derselben nach der allgemeinen Gleichung: $C_n H_{(n+1)} = C_n H_n + C_n H_{(n+2)}$. Die entsprechenden Glieder aus der Phenylreihe, nämlich $C_{12}H_4$, $C_{14}H_6$, $C_{18}H_{10}$, sind bis jetzt im freien Zustande nicht bekannt.

Bei der ungemein grofsen Anzahl der Kohlenwasserstoffe und ihrer Verschiedenartigkeit kann eine ausführlichere Beschreibung derselben an diesem Orte um so weniger angemessen erscheinen, da sie fast alle besondere Namen erhalten haben, unter denen sie in Verbindung mit den verwandten Körpern weit besser abgehandelt werden. Nur der Kohlenwasserstoff C_4H_4 (ölbildendes Gas) und einige seiner Homologe mögen hiervon eine Ausnahme machen, da in Betreff derselben bereits an mehreren Stellen auf diesen Artikel verwiesen ist. Von den dieser Reihe angehörenden Gliedern sind folgende bekannt: Oelbildendes Gas: C_4H_4; Propylen: C_6H_6; Valylen: C_8H_8; Amylen: $C_{10}H_{10}$; Paramylen: $C_{20}H_{20}$; Ceten: $C_{32}H_{32}$; Metamylen: $C_{40}H_{40}$; Ceroten: $C_{54}H_{54}$ und Melen: $C_{60}H_{60}$.

Oelbildendes Gas.

Syn.: Vinylwasserstoff, Acetylwasserstoff, Aldehydenwasserstoff, Vinegas, Hydracetyl, Aethen, Aceten, Elayl, Aetherin, Wasserstoffcarburet, einfach Kohlenwasserstoff. — Von vier holländischen Chemikern: Deimann, Trootswyk, Bondt und Lauwerenburgh im Jahre 1795 entdeckt.

Formel: C_4H_4 (C_2H_2 Berzelius).

Das ölbildende Gas verdankt seinen Namen der Eigenschaft, sich mit Chlorgas zu einem flüssigen ölartigen Körper, dem sogenannten Oel

des ölbildenden Gases zu verbinden. Es bildet sich durch Erhitzen einer Mischung von 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure mit 1 Thle. Alkohol durch einfache Wasserentziehung des letzteren, ferner durch trockene Destillation vieler kohlenstoffreicher und sauerstoffarmer organischer Stoffe und macht als solches den wesentlichen Bestandtheil des sogen. Leuchtgases aus (vergl. Art. Gasbeleuchtung Bd. III. S. 339). Eine dritte, besonders in theoretischer Beziehung sehr interessante Bildungsweise desselben findet durch die von Frankland beobachtete Umsetzung der Elemente des Aethyls in Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas statt: $2\,C_4H_5 = (C_4H_5)H + C_4H_4$.

Zum besseren Verständniss des Nachfolgenden dürfte es zweckmäfsig seyn, einige allgemeine Betrachtungen über die rationelle Zusammensetzung des ölbildenden Gases und seiner Abkömmlinge im Zusammenhange mit der noch jetzt vorhandenen Meinungsverschiedenheit der Chemiker über diesen Punkt voraufgehen zu lassen. Diese Meinungsverschiedenheit betrifft zunächst die Frage, ob das Atomgewicht des ölbildenden Gases der Formel: C_2H_2 entsprechend oder doppelt so grofs anzunehmen sey. Die erstere Ansicht ist besonders von Berzelius vertheidigt, welcher diesen Kohlenwasserstoff für ein zusammengesetztes Radical hält, und ihm den Namen Elayl beigelegt hat. Berzelius hat sich dabei auf die Thatsache gestützt, dass gleiche Volumina Elaylgas und Chlorgas sich ohne Condensation zu einer Chlorverbindung, dem Chlorelayl (Oel des ölbildenden Gases) vereinigen, dessen Chlor durch andere Elemente, wie Brom, Jod und Schwefel vertreten werden kann, dass das Elayl sich sogar in verschiedenen Verhältnissen mit Schwefel (zweifach, fünffach? Schwefelelayl, Löwig und Weidmann) verbindet und gleich dem Schwefeläthyl mit Schwefelwasserstoff zu einem dem Mercaptan entsprechenden Körper zusammentritt.

Jener Betrachtungsweise steht vornehmlich die Thatsache entgegen, dass bei der Behandlnng des Chlorelayls mit weingeistiger Kalilauge die Hälfte des Chlors als Chlorwasserstoff abgeschieden wird, und dabei ein gasförmiger Körper von der Zusammensetzung: $(C_4H_3)Cl$ frei wird, welcher durch abermalige Behandlung mit Chlor wiederum 2 Aequivalente davon aufnimmt und sich damit in eine Verbindung von der empirischen Formel: $C_4H_3Cl_3$ (sogen. Acetylchlorid) verwandelt. Auf jene Beobachtungen gestützt, haben Liebig und Regnault die Hypothese geltend gemacht, dass das Atomgewicht des ölbildenden Gases ein doppelt so hohes, als das des Elayls sey, dass daher seine Zusammensetzung durch die empirische Formel: C_4H_4 ausgedrückt werden müsse, und dass dieselbe als eine binäre Verbindung zu betrachten sey, von Wasserstoff mit einem Kohlenwasserstoff, welches mit den in der Essigsäure und den correspondirenden Acetylverbindungen hypothetisch angenommenem Acetyl gleiche Zusammensetzung habe, ja wie man anfangs meinte, damit identisch sey. Daher die Namen: Acetylwasserstoff und Hydracetyl für das ölbildende Gas, Acetylchlorür-Chlorwasserstoff für das Oel des ölbildenden Gases, Acetylchlorür für den durch Behandlung mit Kali daraus entstehenden gasförmigen Körper etc.

Die Einwirkung des Chlors auf das ölbildende Gas bewirkt dieser Vorstellungsweise gemäfs eine Vertretung des mit dem Acetyl verbundenen Wasserstoffäquivalents durch Chlor unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure, welche mit dem Chloracetyl chemisch vereinigt bleibt. — Jene Hypothese ist später von Berzelius in so weit adoptirt, dass er eben-

falls die Identität des Acetyls in den aus dem Oel des ölbildenden Gases hervorgehenden Producten, dem sogenannten Acetylchlorür und Acetylchlorid, mit dem Acetyl der Essigsäure angenommen hat, dabei jedoch an der früheren Annahme des Elayls im Oel des ölbildenden Gases festhielt. Er ist sogar noch weiter gegangen, und hat, als Regnault die mit jenem Acetylchlorid isomere Verbindung, das Zersetzungsproduct des Aethylchlorürs durch Einwirkung von Chlor: $(C_2H_3)^\frown C_2 Cl_3$ entdeckte, dieses der Acetylreihe eigentlich angehörende Glied mit dem Namen Paraacetylchlorid belegt (vergl. den Art. Acetylchlorid, Supplement S. 8).

Nach Berzelius geht die Umwandlung des Elaylchlorürs C_2H_2Cl durch alkoholische Kalilauge dadurch von Statten, dass sich die Elemente von 2 Aeq. Chlorelayl zu Acetylchlorür und Chlorwasserstoffsäure umlagern.

So weit gegenwärtig unsere Kenntnisse dieser merkwürdigen und für die Frage über die chemische Constitution der organischen Radicale höchst wichtigen Verbindungen reichen, kann man kaum mehr zweifelhaft seyn, dass die von Regnault und Liebig aufgestellte empirische Formel des ölbildenden Gases: $C_4 H_4$ die richtige ist. Abgesehen davon, dass keine Thatsache (wenn nicht die nach Löwig und Weidmann angeblich existirende Schwefelverbindung $C_2H_2S_5$, deren Existenz als höchst problematisch anzusehen seyn dürfte) die Annahme eines Elaylradicals im Oel des ölbildenden Gases nothwendig macht, so ist die Zerlegung des Alkohols in C_4H_4 und $2\,HO$ unter dem Einflusse wasserentziehender Agentien, die Umsetzung des Aethyls in C_4H_4 und $(C_4H_5)H$ und endlich das gesammte chemische Verhalten des Oels des ölbildenden Gases weit besser und ungezwungener mit Zugrundlegung der Formeln: $(C_4H_3)H$ und $(C_4H_3)Cl . HCl$ zu erklären. Diese Betrachtungsweise wird in einem gewissen Grade noch dadurch unterstützt, dass die Siedepunkte des Oels im ölbildenden Gase und des sogenannten Chlorditetryls (der jenem homologen Chlorverbindung: $(C_8H_7)Cl . HCl$, welche durch Einwirkung von Chlor auf den Kohlenwasserstoff C_8H_8, nach Berzelius C_4H_4 entsteht) genau um 2×20^0 differiren, wie es die gewöhnliche Regelmäfsigkeit der Siedepunktsdifferenzen bei homologen Verbindungen, deren Zusammensetzung um $2\,C_2H_2$ differirt, erwarten lässt. Wollte man dieselben mit Berzelius nach den Formeln C_2H_2Cl und C_4H_4Cl zusammengesetzt betrachten, so dürfte, wegen der Differenz C_2H_2, der Unterschied ihrer Siedepunkte nur 20^0 betragen, vorausgesetzt, dass jenes Gesetz auf diese Verbindungsreihe Anwendung findet.

Da wir gegenwärtig wissen, dass das eigentliche Acetyl, das in der Essigsäure, zu den sogenannten gepaarten Radicalen gehört, nämlich aus C_2 und dem Paarling C_2H_3 zusammengesetzt ist, so fällt es nicht schwer, sich von der Isomerie desselben mit dem im ölbildenden Gase und der Chlorverbindung desselben hypothetisch angenommenen Kohlenwasserstoff: C_4H_3 Rechenschaft zu geben. Denn, wie die rationellen Formeln dieser beiden Radicale: $(C_2H_3)^\frown C_2$ und C_4H_3 ausdrücken, ist ersteres als ein dem Formyl homologes Radical, letzteres dagegen ähnlich den Alkoholradicalen als eine Wiederholung von Wasserstoff anzusehen, daraus durch Aufnahme des Kohlenwasserstoffs C_4H_2 entstanden. Ein ganz ähnliches Verhältniss besteht zwischen dem Metacetyl $(C_4H_5)^\frown C_2$, Radical der Metacetonsäure, und dem Allyl C_6H_5, welches

letztere ganz ähnliche Verbindungen zu liefern scheint, wie das Radical des ölbildenden Gases. Eine fortgesetzte vergleichende Untersuchung der Verbindungen dieser beiden homologen Radicale würde gewiss zu interessanten Resultaten führen.

Es giebt kaum eine Körperclasse, in deren Nomenclatur eine gröſsere Verwirrung herrscht, als bei dem ölbildenden Gase und dessen Abkömmlingen. Wenn wir an der Vorstellung festhalten, dass jenes Gas die Wasserstoffverbindung des Radicals C_4H_3 sey, so macht sich vor Allem das Bedürfniss fühlbar, dieses Radical durch einen besonderen Namen zu bezeichnen, und bei der Abhandlung seiner Verbindungen ein bestimmtes Nomenclaturprincip zu befolgen. Ihm den Namen Elayl zu geben, erscheint darum unzweckmäſsig, weil Berzelius damit bereits den Kohlenwasserstoff C_2H_2 belegt hat, und dies leicht zu einer Verwechselung Veranlassung geben würde. Der Name Acetyl ist aus den oben entwickelten Gründen nicht länger beizubehalten, und der Name Paraacetyl, abgesehen von seiner unangemessenen Länge, schon darum unzulässig, weil Berzelius mit Paraacetylsuperchlorid schon das Chlorid des wirklichen Acetyls bezeichnet hat.

Diese Gründe mögen es rechtfertigen, dass im Folgenden eine neue Nomenclatur eingeführt ist, wodurch jede Verwechselung mit anderen Körpern vermieden wird, und worin zugleich eine Ansicht über die rationelle Zusammensetzung der betreffenden Verbindungen ausgesprochen liegt. Wir nennen das Radical des ölbildenden Gases: C_4H_3 Vinyl, welcher Name zugleich an seine Abstammung erinnert und bezeichnen die Verbindungen desselben wie folgt:

		Synonyma:
Vinyl	$= C_4 H_3$	
Vinylwasserstoff	$= (C_4 H_3) H$	ölbildendes Gas.
Vinylchlorür	$= (C_4 H_3) Cl$	Acetylchlorür.
Vinylchlorür-Chlorwasserstoff	$= (C_4 H_3) Cl . H Cl$	Chlorelayl.
Vinyloxyd-Chlorwasserstoff	$= (C_4 H_3) O . H Cl$	Chloretheral.
Vinylbromür	$= (C_4 H_3) Br$	Acetylbromür.
Vinylbromür-Bromwasserstoff	$= (C_4 H_3) Br . H Br$	Bromelayl.
Vinyljodür	$= (C_4 H_3) I$	Acetyljodür.
Vinyljodür-Jodwasserstoff .	$= (C_4 H_3) I . H I$	Jodelayl.

Das ölbildende Gas, Vinylwasserstoff, wird am leichtesten und schnellsten durch Destillation einer Mischung von 4 Thln. Schwefelsäure und 1 Thle. Alkohol erhalten. Um die Flüssigkeiten zu vermischen, verfährt man am besten auf die Weise, dass man den Alkohol behutsam auf die in einer geräumigen Porzellanschale befindliche Schwefelsäure gieſst, so dass die leichtere Alkoholschicht die letztere bedeckt, und hernach beide mit einem Porzellanspatel rasch durcheinander rührt. Die dabei eintretende Erhitzung ist viel geringer, als wenn man umgekehrt, wie es gewöhnlich geschieht, die Schwefelsäure in dünnem Strahle und unter beständigem Umrühren in den Alkohol gieſst. Man kann diese Mischung aus einer geräumigen Retorte, welche wegen des nachherigen starken Aufschäumens der Flüssigkeit etwa nur bis zu $1/3$ ihres Volumens damit gefüllt seyn darf, anfangs durch ziemlich starkes Feuer rasch zum Kochen bringen; sobald indess die Gasentwickelung beginnt, ist Sorge zu tragen, dass alle Kohlen möglichst rasch entfernt werden. Es bedarf alsdann der Zuführung nur einer sehr geringen Wärmemenge, um eine lebhafte Gasentwickelung zu unterhalten. Die Flüssigkeit wird dabei

immer dunkler, zuletzt ganz schwarz durch Ausscheidung einer schwarzen kohlenstoffreichen Substanz (Erdmann's Thiomelansäure, Aethuminsäure Berzelius' s. d. Supplement, S. 57). Anfangs entweichen mit dem ölbildenden Gase Dämpfe von Alkohol und Aether, nebst Kohlensäure und Kohlenoxydgas, später, und zuletzt in sehr reichlicher Menge, tritt auch schweflige Säure auf. Aufserdem gehen in die Vorlage noch ölartige Tropfen von Weinöl über.

Jene Gase entwickeln sich in der Regel in so starkem Strome, dass, wollte man sie zur Entfernung der schwefligen Säure, des Alkohol- und Aetherdampfes sogleich durch Wasser und Schwefelsäure leiten, der gröfste Theil dieser Beimengungen sich der Absorption entziehen würde. Es ist daher am zweckmäfsigsten, sie aus dem Entwickelungsgefäfs unmittelbar in ein mit Wasser oder verdünnter Kalkmilch gefülltes Gasometer zu leiten, und in diesem längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung zu lassen, wobei durch Oeffnen des betreffenden Hahnes dafür zu sorgen ist, dass die in dem oberen Behälter enthaltene Flüssigkeit mit der im unteren geschlossenen Raume befindlichen communicirt und in dem Maafse nachdringen kann, als durch die fortschreitende Absorption das Gasvolumen sich verringert. Dadurch wird der gröfste Theil jener Beimengungen mit Ausnahme des Kohlenoxydgases entfernt. Um auch die letzten Antheile von Alkohol und Aetherdampf hinwegzunehmen, lässt man es vor dem Gebrauche aus dem Gasometer durch ein oder mehrere, concentrirte englische Schwefelsäure enthaltende Gefäfse streichen.

Weit zweckmäfsiger zur Bereitung des ölbildenden Gases ist das von Mitscherlich angegebene Verfahren, welches nicht allein eine gröfsere Menge, sondern auch ein viel weniger verunreinigtes Product liefert. Dasselbe stimmt im Princip mit dem bei der Aetherbereitung im Grofsen befolgten Verfahren überein, und gründet sich auf die Erfahrung, dass eine bei 165° siedende Schwefelsäure den Alkohol durch einen noch nicht hinlänglich erklärten Process geradeauf in ölbildendes Gas und Wasser zerlegt, ohne selbst eine wesentliche Veränderung zu erleiden, noch auch sich mit einem der Zersetzungsproducte zu vereinigen. Dieses Verfahren besteht darin, dass man eine solche Mischung von Schwefelsäure mit Wasser, deren Kochpunkt bei 165° liegt (10 Thle. englischer Schwefelsäure mit 3 Thln. Wasser), in einem zur Hälfte damit gefüllten Kolben *A* (Fig. 23, S. 553) zum Sieden erhitzt, und in dieselbe alsdann den Dampf von starkem Alkohol, welcher in dem Kolben *B* zum Kochen gebracht wird, durch die bis etwa in die Mitte der Schwefelsäuremischung hinabreichende Gasleitungsröhre *m* leitet, in dem Maafse, dass sich die Temperatur der letzteren stets auf 160° bis 165° erhält. Dieselbe wird durch ein bis in die Mischung hinabreichendes und oben in dem Kork luftdicht befestigtes Thermometer angezeigt. Um ein gleichmäfsiges Sieden zu unterhalten, ist es zweckmäfsig, auf den Boden beider Gefäfse *A* und *B* kleine Platinstückchen zu bringen. Durch das zweimal gebogene Rohr *e* wird das sich entbindende Gas, welchem aufser Wasserdämpfen nur wenig Aether- und Alkoholdampf beigemengt ist, in die von aufsen abgekühlte Vorlage *c*, worin sich der gröfste Theil der letzteren condensirt, von hier in eine zweite, concentrirte Schwefelsäure enthaltende und dann in den zum Auffangen desselben bestimmten Gasbehälter, am besten in ein Gasometer geleitet. Schweflige Säure wird dabei nicht gebildet, sobald die Temperatur der

Schwefelsäuremischung 165° nicht übersteigt. Da letztere nach dem Versuche noch die nämliche Beschaffenheit und Zusammensetzung hat, wie vorher, so lässt sich auf diesem Wege begreiflicher Weise durch eine verhältnissmäfsig sehr geringe Quantität derselben eine fast unbegränzte Menge Alkohol in ölbildendes Gas und Wasser zerlegen.

Die nämliche Zersetzung bringt auch Borsäure, wenn man 4 Thle. derselben, fein gepulvert, mit 1 Thle. absolutem Alkohol destillirt, und wahrscheinlich noch mehrere andere Säuren mit hohem Kochpunkt hervor.

Es ist bereits oben S. 546 erwähnt, dass das ölbildende Gas ein fast constantes Zersetzungsproduct organischer kohlenstoffreicher Verbindungen durch trockene Destillation ausmacht, und dass das sogen. Leuchtgas hauptsächlich ihm seine Eigenschaft, mit leuchtender Flamme zu verbrennen, verdankt. In der Regel sind in solchen Gemengen aufserdem noch andere Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_n$, namentlich $C_8 H_8$ (Ditetrylgas), ferner Grubengas und Dämpfe von Benzol und Naphtalin enthalten, dessen charakteristischen Geruch besonders das Steinkohlengas im hohen Maafse besitzt.

Das Vinylwasserstoff ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, wenig angenehmem Geruch, im Wasser, Alkohol und Aether wenig löslich. Acht Volumtheile des ersteren absorbiren davon nur 1 Volumen. Alkohol und Aether nehmen ungefähr das Doppelte ihres Volumens davon auf, Terpentinöl und Steinöl 2½ Vol., Olivenöl 1 Vol., eine gesättigte Lösung von Kochsalz 10 Volumina. Auf Zusatz von Wasser zu der gesättigten Auflösung in Alkohol und Aether wird die Hälfte des Gases wieder in Freiheit gesetzt. Unter einem starken Druck und gleichzeitiger Abkühlung bis — 100° durch eine Mischung von Aether und fester Kohlensäure kann man es zu einer wasserhellen Flüssigkeit condensiren, welche bei — 110° noch nicht fest wird, und bei — 75° einen Druck von 4 bis 5 Atmosphären, bei 1° 42½ Atmosphären Druck braucht, um flüssig zu bleiben (Faraday). Das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 0,9784, Saussure (berechnet = 0,969), einer Condensation von 1 Vol. Kohlengas und 2 Vol. Wasserstoff zu 1 Vol., oder der Vereinigung von ½ Vol. Vinyl mit ½ Vol. Wasserstoff ohne Condensation entsprechend.

2 Vol. Kohlendampf . .	1,661
3 » Wasserstoff . .	0,207
1 Vol. Vinyl	1,868
½ Vol. Vinyl	0,934
½ » Wasserstoff . .	0,035
1 Vol. Vinylwasserstoff .	0,969

Es ist leicht entzündlich und verbrennt an der Luft mit stark leuchtender, rufsender Flamme. Zu seiner völligen Verbrennung bedarf es das Dreifache seines Volumens an Sauerstoff. Ein solches Gemenge durch den elektrischen Funken entzündet, verbrennt unter starker Wärmeentwickelung und heftiger Explosion, in Folge deren die stärksten Gefäfse leicht zertrümmert werden. — Wird das Gas über Wasser im Dunkeln oder schwachen Tageslichte mit dem doppelten Volumen Chlorgas gemischt und darauf durch einen brennenden Körper entzündet, so verbrennt es langsam von oben nach unten mit dunkel-

rother und stark rufsender Flamme unter Abscheidung alles Kohlenstoffs als Rufs. Die Verbrennung lässt sich auch durch falsches Blattgold einleiten, welches sich im Chlorgas entzündet.

In höherer Temperatur, z. B. wenn man Vinylwasserstoffgas durch eine rothglühende Röhre leitet, zerfällt es in Grubengas und Kohle, gewöhnlich unter gleichzeitiger Bildung von etwas brenzlichem Oel und anderer schwer flüchtiger Kohlenwasserstoffe:

$$\underbrace{(C_4H_3)\,H}_{\text{ölbildendes Gas.}} = \underbrace{(C_2H_3)\,H}_{\text{Grubengas.}} + 2\,C.$$

Sind dabei Metalle gegenwärtig, geschieht z. B. das Glühen in einer eisernen Röhre, so bilden sich meistens Kohlenmetalle. Auch durch elektrische Funken, wenn man dieselben in grofser Anzahl hindurchschlagen lässt, wird es mit Verdoppelung seines Volumens in Wasserstoffgas und Kohle zerlegt. — Schwefel, den man darin bis zum Verdampfen erhitzt, bildet Schwefelwasserstoff, dessen Volumen das Doppelte von dem zersetzten Gase beträgt, und schlägt den Kohlenstoff nieder. — Mit Schwefelsäuredampf durch ein glühendes Rohr geleitet, erzeugt es schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Wasser, Kohlensäure und Kohle. — Gasförmige unterchlorige Säure bewirkt eine Entzündung des ölbildenden Gases, und verwandelt es in Wasser und Chlorkohlenstoff.

Mit einem gleichen Volumen Chlor verwandelt es sich unter Mitwirkung des Lichtes in einen ölartigen Körper, das sogenannte Oel des ölbildenden Gases (s. unten Vinylchlorür-Chlorwasserstoff) ohne Freiwerden von Salzsäure. Die nämliche Metamorphose bewirken das Chrom-Bioxy-Chlorid (chromsaures Chromsuperchlorid), welches dadurch allmälig in eine dunkelbraune feste Masse übergeht, ferner Antimonperchlorid, von dem das Gas unter Wärmeentwickelung und Bräunung reichlich absorbirt wird. Letzteres wird dabei zu nachher krystallisirendem dreifach Chlorantimon reducirt, mit dem dann das gebildete Vinylchlorür-Chlorwasserstoff eine chemische Verbindung einzugehen scheint. — Wie mit Chlor verbindet sich das Vinylwasserstoff auch direct mit Jod und Brom, am besten im hellen Tageslichte, zu Vinyljodür-Jodwasserstoff und Vinylbromür-Bromwasserstoff. Auch Chlorjod absorbirt das Gas und erzeugt damit eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und Geschmack, welche bei 0° krystallinisch erstarrt. — Schwefelchlorid verwandelt sich damit in eine übelriechende zähe Flüssigkeit von noch unbekannter Zusammensetzung.

Wasserfreie oder stark rauchende Nordhäuser Schwefelsäure nimmt das Vinylwasserstoff in grofser Menge und unter starker Wärmeentwickelung auf, und erzeugt die unter dem Namen Carbylsulfat (Bd. II. S. 82) beschriebene krystallinische Verbindung, welche sich nachher mit Wasser in Aethionsäure verwandelt. Aetherschwefelsäure bildet sich hierbei nur dann, wenn dem Gase noch Alkohol- oder Aetherdämpfe beigemengt waren. Jenes Verhalten bietet ein Mittel dar, das ölbildende Gas von vielen anderen Gasen zu trennen (vergl. den Art. Eudiometer Bd. II. S. 1063). Gewöhnliche Schwefelsäure ist fast ganz ohne Einwirkung auf Vinylwasserstoff, und absorbirt davon etwa nur sein gleiches Volumen.

Vinylchlorür[1]) — syn.: Chloracetyl, Acetylchlorür, Acetylchloridgas; Chloraldehyden, Chlorätherid.

Formel: $(C_4H_3)Cl$.

Das der Wasserstoffverbindung des Vinyls entsprechende Chlorür, wird durch directe Einwirkung des Chlors auf Vinylwasserstoff in chemischer Verbindung mit Salzsäure, als Vinylchlorür-Chlorwasserstoff (s. d. unten) erhalten und aus diesem durch Kochen mit weingeistiger Kalilauge abgeschieden. Man vermischt zu diesem Zwecke eine alkoholische Lösung von Vinylchlorür-Chlorwasserstoff (Oel des ölbildenden Gases) mit concentrirter weingeistiger Kalilauge, überlässt die Mischung unter häufigem Umschütteln in der durch einen Kork fest verschlossenen Flasche einige Tage sich selbst, während dem sich eine reichliche Menge Krystalle von Chlorkalium abscheidet, und erhitzt zuletzt das mit einem Gasleitungsrohr versehene Gefäfs im Wasserbade bei allmälig steigender Temperatur. Das in der alkoholischen Flüssigkeit aufgelöste gasförmige Vinylchlorür fängt schon bei 20° bis 25° an, im raschen Strome zu entweichen. Um es von dem beigemengten Alkoholdampf und vielleicht noch umgesezten Vinylchlorür-Chlorwasserstoff zu befreien, lässt man es am besten zuerst durch eine leere, mit Kältemischung umgebene, U förmig gebogene Röhre und dann durch einen concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Liebig'schen Kaliapparat streichen. Man fängt es zuletzt über Quecksilber auf, oder condensirt es in einer unter — 22° abgekühlten Vorlage.

Das Vinylchlorür ist bei gewöhnlicher Temperatur ein in Alkohol sehr lösliches, in Wasser unlösliches, schwer entzündliches Gas von eigenthümlichen zwiebelähnlichem Geruch. Es brennt mit trüber, rother, grüngesäumter Flamme; über Quecksilber mit Sauerstoff gemengt, wird es durch den elektrischen Funken entzündet, und verwandelt sich mit $2\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoff in 2 Vol. Kohlensäure, 1 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Wasserdampf. Gewöhnlich wird dabei ein Theil der Salzsäure durch überschüssig vorhandenen Sauerstoff zerlegt und Chlor abgeschieden, welches sich dann mit dem Quecksilber vereinigt. Sein specif. Gewicht beträgt 2,166 (Regnault), der Vereinigung von $\frac{1}{2}$ Vol. Vinyl mit $\frac{1}{2}$ Vol. Chlor zu 1 Vol. ohne Condensation entsprechend:

$\frac{1}{2}$ Vol. Vinyl		= 0,934
$\frac{1}{2}$ » Chlor		= 1,225
1 Vol. Vinylchlorür		= 2,159.

Bei sehr niedrigen, unter — 17° liegenden Temperaturen verdichtet es sich zu einem farblosen, bei — 17° siedendem, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbaren Liquidum. — Kalium übt bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf das Gas, wird es aber in demselben gelinde erhitzt, so geräth es ins Glühen, und scheidet daraus unter Bildung von Chlorkalium Kohle ab.

Aufserdem tritt dabei noch ein krystallinisches Sublimat, wahrscheinlich Naphtalin, auf. — Von Antimonsuperchlorid wird es unter Wärmeentwickelung in reichlicher Menge absorbirt und in Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff: $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}Cl \, . \, HCl$ (Acetylsuperchlorid, Berzelius) verwandelt.

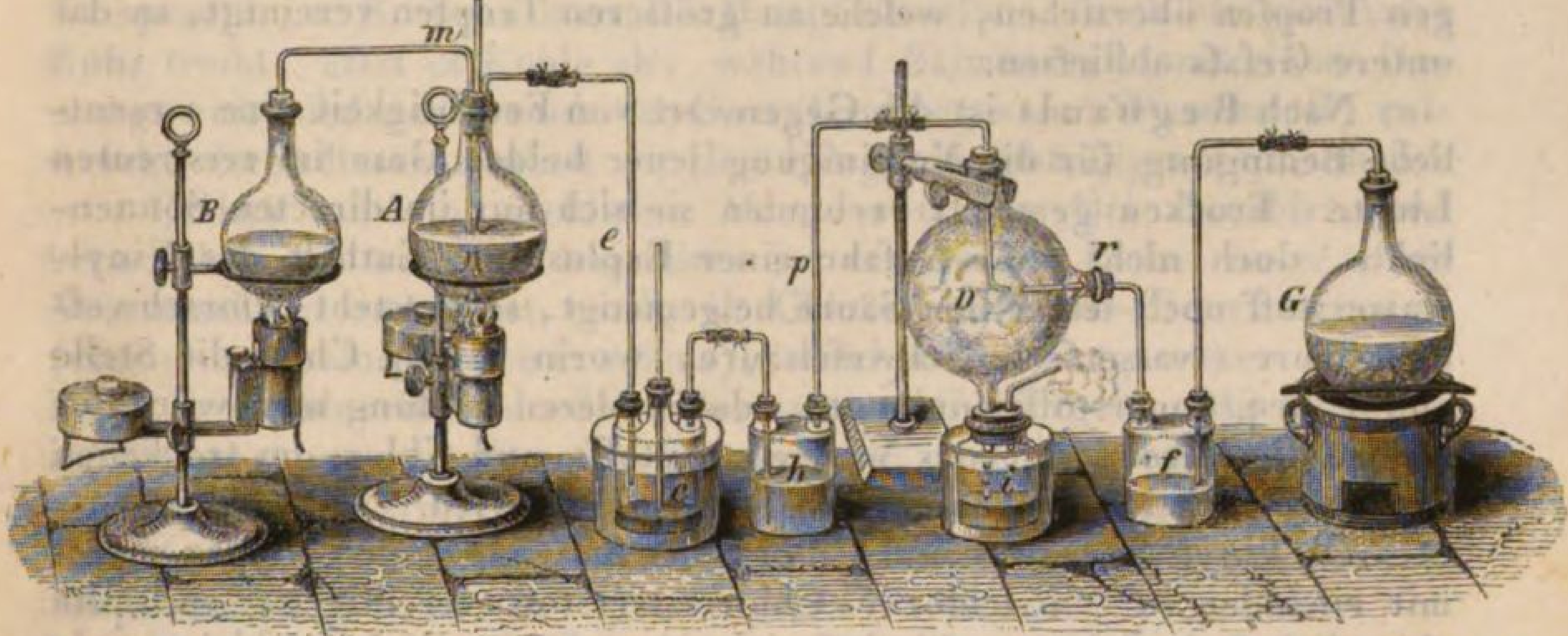
[1]) Regnault, Ann. de Chim. et de Phys., 2ième sér., T. LVIII, S. 308. — Annalen der Pharmacie, Bd. XIV, S. 28.

Vinylchlorür-Chlorwasserstoff [1]) — syn.: **Elaylchlorür** (**Berzelius**), **Acetylchlorür-Chlorwasserstoff** (**J. Liebig**), **Chloräthерin** (**Mitscherlich**), **Aldehydenchlorür-Chlorwasserstoff** (**Regnault**), **Chlorkohlenwasserstoff**, **Chloräther**, **Oel des ölbildenden Gases**, **Oel der holländischen Chemiker**, **holländische Flüssigkeit**.

Formel: $C_4H_4Cl_2 = (C_4H_3)Cl \,.\, HCl$.

Diese von vier holländischen Chemikern (**Deimann**, **Trootswyk**, **Bondt** und **Lauwerenburgh**) im Jahre 1795 entdeckte ölartige Flüssigkeit ist das Product der directen Vereinigung von Vinylwasserstoff mit einem gleichen Volumen Chlor. Ihre Darstellung geschieht am besten auf die Weise, dass man Vinylwasserstoffgas und Chlorgas im gleichmäfsigen Strome in einen grofsen Glasballon treten lässt, welcher die Form des Fig. 23 abgebildeten Ballons *D* besitzt, nämlich

Fig. 23.



zwei durch Körke gut verschliefsbare Oeffnungen hat und unten in eine offene Spitze ausläuft. Diese Spitze mündet durch einen doppelt durchbohrten Kork in ein darunter stehendes Glas, welches zur Aufnahme des flüssigen Körpers bestimmt ist, und zu diesem Zwecke in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäfs gestellt wird. Die in die zweite Oeffnung des Korkes luftdicht eingesetzte Glasröhre, welche beliebig verlängert werden kann, und am besten in einen Schornstein, oder ins Freie geht, ist zur Wegführung der nicht condensirten, in der Regel salzsäurehaltigen Gase bestimmt. Zur Entwickelung des Vinylwasserstoffgases dient der S. 549 beschriebene, in der obigen Figur abgebildete Apparat. Das Gas, welches durch Einleiten der Dämpfe des in dem Kolben *B* befindlichen Alkohols in die bei 165° siedende Mischung von Schwefelsäure und Wasser aus *A* durch die Gasleitungsröhre *e* entweicht, streicht zuerst durch die nur wenig Wasser enthaltende, von aufsen abgekühlte **Woulf**'sche Flasche *c*, worin sich der gröfste Theil

[1]) **Liebig**, Annalen der Pharm., Bd. I, S. 213; Bd. IX, S. 20. — **Dumas**, Annales de Chim. et de Phys., 2ième sér., T. XLVIII, p. 185, T. LVI, p. 145. — **Regnault**, ibid., T. LVIII, p. 301; T. LXIX, p. 151; auch in Annalen der Pharmacie, Bd. XIV, S. 22, und Bd. XXVIII, S. 85. — **Laurent**, Ann. de Chim. et de Phys., 2ième sér., T. LXIII, p. 377; auch im Journal für prakt. Chemie, Bd. XI, S. 232. — **Löwig** und **Weidmann**, Annalen der Physik, Bd. XLIX, S. 123. — **Pierre**, Ann. de Chim. et de Phys., 3ième sér., T. XX, p. 37.

der gebildeten Wasserdämpfe condensirt, von da in eine zweite, halb mit Wasser gefüllte ähnliche Flasche *h* zur Condensation des unzersetzt mit übergerissenen Alkoholdampfes, und geht dann durch die Röhre *p* in den Glasballon *D*. Von der anderen Seite tritt das aus dem Kolben *G* entwickelte, in *f* gewaschene Chlorgas durch den Tubulus *r* in den Ballon ein. Die zur Reinigung des Vinylwasserstoffs und Chlorgases bestimmten Woulf'schen Flaschen *h* und *f* dienen zugleich dazu, um die Geschwindigkeit, womit die Gase von beiden Seiten in den Ballon einströmen, zu vergleichen und darnach die Entwickelung derselben zu reguliren. — Man beginnt mit dem Einleiten des Chlors in den Ballon nicht eher, als bis derselbe ganz mit Vinylwasserstoff gefüllt ist, und regulirt nachher die Gasströme so, dass letzteres stets in geringem Ueberschuss vorhanden bleibt. Der Ballon wird dabei am liebsten dem zerstreuten Tageslichte, nicht den directen Sonnenstrahlen, ausgesetzt. Unter Erwärmung geht alsdann die Vereinigung der beiden Gase leicht vor sich, und alsbald sieht man die Wände des Ballons sich mit ölartigen Tropfen überziehen, welche zu gröſseren Tropfen vereinigt, in das untere Gefäſs abfließen.

Nach Regnault ist die Gegenwart von Feuchtigkeit eine wesentliche Bedingung für die Vereinigung jener beiden Gase im zerstreuten Lichte. Trocken gemengt verbinden sie sich nur im directen Sonnenlichte, doch nicht ohne Gefahr einer Explosion. Enthält das Vinylwasserstoff noch schweflige Säure beigemengt, so entsteht chlorschweflige Säure (wasserfreie Schwefelsäure, worin 1 Aeq. Chlor die Stelle von 1 Aeq. Sauerstoff einnimmt), durch deren Bildung merkwürdiger Weise die Vereinigung des Vinylwasserstoffs und Chlors im trockenen Zustande auch in zerstreutem Lichte vermittelt wird.

Da Vinylwasserstoff und Chlorgas sich zu gleichen Volumen direct mit einander zu Vinylchlorür-Chlorwasserstoff vereinigen, so sollte eigentlich freie Salzsäure hierbei nicht entstehen. Gleichwohl ist, wie bereits erwähnt, jener Process in der Regel von einer Salzsäurebildung begleitet. Dieselbe kann verschiedene Ursachen haben, und rührt entweder von einem Gehalt des Vinylwasserstoffs an Aetherdampf her, welcher sich mit Chlor in Acetyl-Bioxy-Chlorid und Salzsäure zerlegt, oder es war Chlorgas im Ueberschuss vorhanden, wodurch unter Freiwerden von Salzsäure das zuerst gebildete Vinylchlorür-Chlorwasserstoff einem weiteren Substitutionsprocess unterliegt; endlich scheint auch die Gegenwart von Feuchtigkeit bei der Umwandlung des Vinylwasserstoffs in Vinylchlorür-Chlorwasserstoff eine partielle Zersetzung des letzteren im *status nascens* in Vinyloxyd-Chlorwasserstoff (Chlorätheral) und Salzsäure zu veranlassen.

Die auf die beschriebene Weise erhaltene ölartige rohe Verbindung enthält, auſser Salzsäure oder etwas Chlor, meist noch chlorhaltige Zersetzungsproducte des Aethyloxyds und Vinyloxyd-Chlorwasserstoff beigemengt. Um sie von diesen möglichst zu befreien, wird sie zuerst wiederholt mit Wasser und verdünnter wässeriger Kalilauge, darauf einige Male mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und aus dem Wasserbade davon abdestillirt, so lange noch die Schwefelsäure davon gefärbt wird, alsdann über Stücke von Aetzkalk und hierauf noch einmal mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, zuletzt mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium rectificirt, bis man ein constant bis 85° siedendes Product erhält.

Das so gereinigte Vinylchlorür-Chlorwasserstoff ist ein farbloses, wasserhelles Liquidum von angenehmen ätherartigen Geruch und brennendem süfslichen Geschmack, im Wasser unlöslich und darin untersinkend, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es siedet bei 85° und hat ein specif. Gewicht = 1,280; das seines Dampfes beträgt 3,4434 (Gay-Lussac), einer Condensation von 1 Vol. Vinylchlorür mit 1 Vol. Chlorwasserstoff zu 1 Vol. entsprechend, nämlich:

1 Vol.	Vinylchlorür	2,163
1 »	Chlorwasserstoff	1,261
1 Vol.	Vinylchlorür-Chlorwasserstoff	3,424.

Es brennt mit leuchtender grüngesäumter Flamme unter Ausgabe von Salzsäuregas. Weder wässerige concentrirte Kalilauge noch Schwefelsäure bewirken, selbst nicht bei 100°, eine Zersetzung desselben. Nur die unreine Substanz färbt sich mit Schwefelsäure braun, oder liefert in Berührung mit Wasser Essigsäure oder Essigäther. — In höherer Temperatur, z. B. wenn man den Dampf desselben durch ein glühendes Rohr treibt, setzt es Kohle ab, während Salzsäuregas mit einem Gemenge verschiedener brennbarer Gase (Grubengas und Wasserstoff) entweicht, deren Beschaffenheit von dem Hitzgrade abhängig zu seyn scheint.

Chlor wird in reichlicher Menge von dem Oel absorbirt, und verwandelt es, wenn es demselben im zerstreuten Lichte unter einer Wasserschicht ausgesetzt wird, in Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff (Acetylsuperchlorid, Berzelius), welches bei fortgesetzter Einwirkung in Bichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff übergeht. Mit Chlorgas im Ueberschuss dem directen Sonnenlichte ausgesetzt oder unter Mitwirkung der Wärme erleidet es gleiche Metamorphosen, und verliert zuletzt allen Wasserstoff, das Endproduct dieser Zersetzung ist Kohlensesquichlorid.

Demselben geht noch ein intermediäres Zersetzungsproduct, wahrscheinlich Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff vorauf, welches von Pierre beschrieben ist, und durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte auf das unter einer Wasserschicht befindliche Vinylchlorür-Chlorwasserstoff nebst Kohlensesquichlorid erhalten wurde (s. unten Substitutionsproducte der Vinylverbindungen).

Kalium, mit flüssigem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff erwärmt, bläht sich darin zu einer weifsen porösen Masse auf, während ein Gasgemenge von Wasserstoff und Vinylchlorür (sog. Acetylchlorür) frei wird. Wird es in dem Dampfe der Verbindung erhitzt, so entsteht unter Erglühen desselben Chlorkalium, und Kohle scheidet sich ab. Auch wird dabei etwas Naphtalin gebildet. — In Dampfform mit Ammoniakgas zusammengebracht, erleidet die Verbindung eine Zersetzung, indem Chlorammonium und ein brennbares, nicht näher untersuchtes Gas entsteht. Die interessante Entdeckung von Hofmann, dass sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromäthyl Aethylamin bildet, macht die Vermuthung rege, dass in jenem Falle vielleicht eine dem Aethylamin ähnliche Base von der Zusammensetzung: $(C_4H_3) \cdot NH_2$ (Vinylamin) entsteht.

Weingeistige Kalilauge zersetzt das Oel schon in der Kälte in sich abscheidendes Chlorkalium und Vinylchlorür (s. d. S. 552), welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt und beim gelinden Erwärmen gasförmig entweicht.

Die Verwandlungen, welche das Oel des ölbildenden Gases durch die alkoholischen Lösungen der verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums, wie durch Kaliumsulfhydrat erleidet, sind von Löwig und Weidmann [1]) untersucht. Wie schon S. 547 erwähnt, sind die Resultate dieser Untersuchung mit der in diesem Artikel zu Grunde gelegten Betrachtungsweise über die rationelle Zusammensetzung des ölbildenden Gases und seinen Abkömmlinge schwer in Uebereinstimmung zu bringen. Indessen ist die chemische Beschaffenheit der von Löwig und Weidmann aus dem Oel des ölbildenden Gases abgeleiteten Schwefelverbindungen und der von ihnen befolgte Weg zur Darstellung derselben nicht der Art, dass sie die Reinheit der analysirten Producte verbürgen. Bis jetzt sind leider andere Versuche über diesen Gegenstand nicht bekannt. — Die von den genannten Chemikern gewonnenen Resultate sind folgende:

Wird eine weingeistige Lösung von einfach Schwefelkalium mit Chlorelayl vermischt und der Zutritt von Luft abgehalten, so nimmt die Flüssigkeit nach einiger Zeit eine hellrothe Farbe an, welche von der Bildung einer Verbindung: $KS . C_2H_2S$, herrühren soll. Beim nachherigen Abdestilliren des Alkohols bleibt ein braunes zerfliefsliches Salz zurück, von höchst unangenehmem, faulenden Thierstoffen ähnlichem Geruch, welches sich beim Erhitzen schwärzt und verschiedene flüchtige Producte liefert. Löst man dieses Salzgemenge in Wasser auf und lässt die Lösung einige Zeit an der Luft stehen, so entsteht ein gelblicher, bei wenig erhöhter Temperatur zusammenbackender Niederschlag, wahrscheinlich ein Gemenge von Schwefel mit einer organischen Schwefelverbindung. Beim Uebersättigen der Salzlösung mit Säure wird Schwefelwasserstoff frei und ein gelblicher Körper, ebenfalls ein freien Schwefel enthaltendes Gemenge, fällt zu Boden, welches schon unter 100° zu einem braunen öligen Harze zusammenschmilzt. Die Flüssigkeit nimmt dabei, besonders nach dem Erwärmen, einen sehr unangenehmen Geruch an, demjenigen ähnlich, welcher bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf das Oel des ölbildenden Gases hervortritt.

Wenn man die weingeistige Lösung von einfach Schwefelkalium, mit dem Oel des ölbildenden Gases gemischt, der Luft aussetzt, so bildet sich nach einiger Zeit ein weifser Niederschlag, dessen Beschaffenheit indess nicht immer dieselbe ist und je nach der längeren oder kürzeren Einwirkung der Luft variirt. Die Flüssigkeit erscheint alsdann weniger stark gefärbt, als bei abgehaltenem Luftzutritt. Dieser Niederschlag, auf einem Filter mit Wasser gewaschen und getrocknet, bildet gewöhnlich ein blendend weifses, sehr lockeres, nicht krystallinisches Pulver von süfslichem Geruch und Geschmack. Es ist im Wasser unlöslich, auch in Alkohol und Aether nur wenig löslich, schmilzt bei 100° und brennt mit blauer Farbe. Löwig und Weidmann fanden es nach der Formel C_2H_2S zusammengesetzt und haben es Schwefelelayl genannt. — Wirkt auf jene alkoholische Lösung die Luft zu lange ein, so erhält man das weifse Pulver von Schwefelelayl meist noch mit zweifach Schwefelelayl gemengt. — Der trockenen Destillation unterworfen, entwickeln sich unter Kochen der geschmolzenen Masse brennbare Gase, während eine gelbliche, Schwefel enthaltende Flüssigkeit überdestillirt; eine schwammige, schwefelhaltige Kohle bleibt zurück. Die Verbindung

[1]) Annalen der Physik, Bd. XLVI, S. 84; Bd. XLVII, S. 157; Bd. XLIX, S. 123.

erhält sich beim Kochen mit concentrirter Kalilauge unverändert. Concentrirte Salpetersäure scheint eine ähnliche Zersetzung zu bewirken, wie die nachfolgenden Verbindungen dadurch erleiden (s. unten fünffach Schwefelelayl).

Durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von zweifach Schwefelkalium mit dem Oel des ölbildenden Gases in einem verschliefsbaren Gefäfs, erhält man nach längerer Zeit einen gelblich weifsen pulverförmigen Niederschlag, von der Zusammensetzung: $C_2H_2S_2$, zweifach Schwefelelayl, welcher in seinen Eigenschaften und chemischen Verhalten mit dem einfach Schwefelelayl fast ganz übereinstimmt. Die Flüssigkeit, woraus sich derselbe abgesetzt hat, enthält eine zweite Substanz, eine Doppelverbindung von zweifach Schwefelelayl mit Elaylsulfhydrat $= C_2H_2S_2 + C_2H_2S \, . \, HS$. Dieselbe bleibt nach der Destillation des sie gelöst haltenden Alkohols und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser als eine blassgelbe feste, spröde Masse zurück, welche schon bei 52 — 54° zu einem gelblichen durchsichtigen Oele schmilzt.

Ein fünffach Schwefelelayl: $C_2H_2S_5$, schlägt sich nebst Chlorkalium als eine gelbliche, dem geronnenen Eiweifs ähnliche Masse nieder, wenn man eine Mischung der alkoholischen Lösungen von dreifach oder fünffach Schwefelkalium und dem Oel des ölbildenden Gases in einem verschlossenen Gefäfse sich überlässt. Bei Anwendung des dreifach Schwefelkaliums färbt sich die darüber stehende Flüssigkeit roth, wie Löwig und Weidmann vermuthen, in Folge der Bildung von $KS . C_2H_2S$ und voraufgegangener Spaltung von KS_3 in $KS + KS_5$ Der Niederschlag, mit Wasser sorgfältig gewaschen, erweicht beim Trocknen im Wasserbade und sintert zusammen; er nimmt dabei eine dunklere Farbe, Glanz und elastische Beschaffenheit an. Beim Erwärmen verbreitet er einen stechenden, die Augen reizenden Geruch, schmilzt einige Grade über 100°, und wird bei einer den Schmelzpunkt wenig übersteigenden Temperatur in ähnliche Producte wie das einfach Schwefelelayl zersetzt. An kochende Kalilauge giebt derselbe keinen Schwefel ab. Rauchende Salpetersäure löst die Verbindung unter Entwickelung von salpetriger Säure und Stickoxyd auf, und verwandelt sie in eine Gemenge von Schwefelsäure und Sulfätherinschwefelsäure (auch Sulfelaylschwefelsäure, Schwefelelaylschwefelsäure, Sulfparaacetylschwefelsäure genannt). Wird diese saure mit Wasser verdünnte Flüssigkeit im Wasserbade verdampft, der Rückstand wieder mit Wasser versetzt, abermals abgedampft, und dies so oft wiederholt, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, so erhält man die Sulfätherinschwefelsäure zuletzt nur noch mit Schwefelsäure gemengt, von der sie durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt leicht getrennt werden kann.

Der sulfätherinschwefelsaure Baryt bleibt in der abfiltrirten Lösung und schiefst daraus beim freiwilligen Verdampfen in weifsen Krystallen an; dieselben geben, bis 140° erhitzt, kein Wasser aus und haben eine der Formel: $2 BaO \, . \, C_4H_6S_5O_{14}$ entsprechende Zusammensetzung. Beim stärkeren Erhitzen verliert das Salz Wasser und wird darauf unter Entbindung von schwefliger Säure und brenzlichen Producten zersetzt, während Kohle und schwefelsaurer Baryt zurückbleiben. Durch behutsames Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Verdampfen der abfiltrirten sauren Flüssigkeit, erhält man die Säure krystallisirt; ihre wässerige Lösung verträgt Kochen ohne Zersetzung. Die übrigen Salze derselben sind ebenfalls in Wasser löslich.

Durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat mit dem Oel des ölbildenden Gases bei abgehaltenem Luftzutritt, scheidet sich viel Chlorkalium aus, und in der darüberstehenden farblosen Flüssigkeit bleibt neben etwas Schwefelwasserstoff Löwig's Elaylsulfhydrat (Elaylmercaptan, Elaylschwefelwasserstoffsäure) gelöst, welche einen höchst widrigen Geruch besitzt, daraus durch Wasser nicht gefällt wird, und (nachdem man den freien Schwefelwasserstoff durch ein wenig essigsaures Bleioxyd weggenommen hat) mit salpetersaurem Silberoxyd, Gold- und Platinchlorid einen gelben, mit Kupfersalzen einen blauen, mit Eisenoxydsalzen einen grünen, mit essigsaurem Bleioxyd einen schwefelgelben, hernach weifs werdenden Niederschlag erzeugt. Letzterer zeigte eine der Formel $PbS . C_2H_2S$ entsprechende Zusammensetzung. Für sich ist das Elaylsulfhydrat nicht dargestellt worden. Es ist sehr flüchtig und geht bei der Destillation mit den Alkoholdämpfen in die Vorlage über. Im Rückstande bleibt ein ölartige Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten fest wird, die schon S. 557 erwähnte Doppelverbindung von zweifach Schwefelelayl mit Elaylsulfhydrat: $C_2H_2S_2 + C_2H_2S . HS$. Derselbe Körper schlägt sich aus der weingeistigen Lösung des Elaylsulfhydrats bei Zutritt der Luft nieder.

Vinyloxyd-Chlorwasserstoff — syn.: Chloräther al (D'Arcet[1]), Elaylchlorür-Elayloxyd (Berz.). — Von D'Arcet entdeckt.

Formel: $C_4H_4O\,Cl = (C_4H_3)\,O . H\,Cl$.

Diese Verbindung wird nach D'Arcet bei der Darstellung des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs als Nebenproduct erhalten und macht den weniger flüchtigen Gemengtheil des rohen Products aus, welches davon etwa 20 Proc. enthält. Ihre Entstehung bei der Vereinigung des Chlors und Vinylwasserstoffs ist durch die Gegenwart von Wasserdämpfen bedingt; sie findet durch folgende Gleichung eine einfache Erklärung: $(C_4H_3)\,Cl . H\,Cl + HO = (C_4H_3)\,O . H\,Cl + H\,Cl$. Bei der Destillation jenes rohen Productes steigt der Siedepunkt von 85°, bei welcher Temperatur meist nur Vinylchlorür-Chlorwasserstoff übergeht, langsam bis auf 180° und bleibt alsdann constant. Das, was bei dieser Temperatur überdestillirt, ist Vinyloxyd-Chlorwasserstoff. Dasselbe bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von süfslichem, ätherartigem Geruch und dem angegebenen Siedepunkt. Das specifische Gewicht seines Gases beträgt 4,900. Es lässt sich durch einen brennenden Körper entzünden und brennt mit grüner Flamme. Wasser, Alkali und Schwefelsäure sollen die Verbindung langsam zersetzen.

Nach Regnault soll D'Arcet's Chloräther al der Reaction des Chlors auf Vinylwasserstoff nicht angehören, sondern von dem Aetherdampf abstammen, wodurch das Vinylwasserstoff verunreinigt war.

Vinylbromür[2]) — syn.: Bromacetyl, Acetylbromür, Acetylbromid; Bromaldehyden, Bromätherid.

Formel: $(C_4H_3)\,Br$.

Diese Verbindung entsteht auf ähnliche Weise, wie das entsprechende Chlorür, durch Behandlung von Vinylbromür-Bromwasser-

[1]) Ann. de Chim. et de Phys., 2ième sér., T. LXVI, p. 108, Annalen der Pharmacie, Bd. XXVIII, S. 82.

[2]) Regnault, Ann. de Chim. et de Phys., 2ième sér., T. LIX, p. 362. — Annalen der Pharmacie, Bd. XV, S. 63.

stoff (Bromelayl) mit weingeistiger Kalilauge. Die Zersetzung geht viel leichter und vollständiger von Statten, als die der correspondirenden Chlorverbindung. Es bedarf nur einer gelinden Erwärmung (bis 40°), der sich von selbst erhitzenden und dabei Krystalle von Bromkalium absetzenden Mischung, um alles Vinylbromür abzudestilliren. Da dieser bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls gasförmige Körper durch Schwefelsäure zersetzt wird, so darf dieselbe zur Reinigung des Gases von den beigemengten Alkoholdampf nicht benutzt werden. Man leitet es deshalb am besten zuerst durch Wasser, dann über Chlorcalcium, und von da in ein mit künstlicher Kältemischung umgebenes Gefäfs, worin es sich zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Das flüssige Vinylbromür bildet ein farbloses, ungefähr bei 0° siedendes, leicht bewegliches Liquidum von zwiebelartigem, doch nicht unangenehmem Geruch. Es hat ein specif. Gewicht von 1,52; das seines Gases beträgt 3,691 (Regnault), berechnet = 3,707.

½ Vol.	Vinylgas . .	0,934
½ »	Bromdampf .	2,773
1 Vol.	Vinylbromür	3,707.

Das Gas ist im Wasser in nicht unbeträchtlicher Menge löslich. — Kalium überzieht sich darin schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Schicht von Bromkalium, doch geschieht diese Zersetzung nur langsam und unvollständig; beim Erhitzen erglüht es unter Abscheidung von Kohle. Durch Chlor und Brom erleidet das Vinylbromür eine weitere Veränderung, wahrscheinlich im Chlorvinylbromür-Chlorwasserstoff: $(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\,Br\,.\,HCl$ und Bromvinylbromür-Bromwasserstoff: $(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Br\end{matrix}\right.)\,Br\,.\,HBr$. Doch sind diese Producte noch nicht genauer untersucht.

Vinylbromür-Bromwasserstoff[1]) — syn. Elaylbromür; Acetylbromür-Bromwasserstoff; Bromätherin; Bromkohlenwasserstoff.

Formel: $C_4H_4Br_2 + (C_4H_3)Br.HBr$.

Die dem Oel des ölbildenden Gases correspondirende Bromverbindung entsteht diesem analog durch directe Vereinigung des Broms mit Vinylwasserstoff. Die Vereinigung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Tageslichte unter Wärmeentwickelung von Statten, wenn man Brom in eine mit jenem Gase gefüllte Flasche giefst; die Bromverbindung schlägt sich dabei in ölartigen Tropfen auf den Wänden des Gefäfses nieder. Sie wird durch einen Ueberschuss von Brom nicht weiter verändert, enthält aber meist dieselben fremdartigen Beimengungen, wie das rohe Vinylchlorür-Chlorwasserstoff, von denen sie auf die nämliche Weise, wie jene (s. S. 554), befreit werden kann. Fast immer erzeugt sich bei jenem Process, besonders zu Ende der Einwirkung des Broms, freie Bromwasserstoffsäure, welche ihre Entstehung wahrscheinlich ähnlichen Ursachen verdankt, wie die bei der Einwirkung des Chlors auf ölbildendes Gas auftretende Chlorwasserstoffsäure (vergl. S. 554). —

[1]) Serullas, Annal. de Chim. et de Phys., 2ième sér., T. XXXIV, p. 99; Annalen der Physik, Bd. IX, S. 338. — Löwig, Annalen der Pharmacie, Bd. III, S. 291. — Pierre, Annal. de Chim. et de Phys., 3ième sér., T. XX, p. 40.

Am zweckmäfsigsten wird die Bromverbindung durch Einleiten von Vinylwasserstoff in Brom erhalten, oder indem man die Dämpfe von Brom mit jenem Gase unter Mitwirkung eines sehr hellen zerstreuten Tageslichtes (nicht der directen Sonnenstrahlen) in einen weiten Glasballon leitet.

Das Vinylbromür-Bromwasserstoff bildet im reinen Zustande ein farbloses, flüchtiges Oel von noch angenehmeren ätherischen Geruch, als die Chlorverbindung, und süfslichem brennenden Geschmack. Es ist schwerer als Wasser und hat bei 20,8° ein specifisches Gewicht = 2,163. Bei + 13° wird es fest und erstarrt zu einer weifsen campherähnlichen Masse; siedet bei 132,6° unter einem Druck von 756,9mm (Pierre). Das specifische Gewicht seines Dampfes beträgt nach Regnault 6,485, berechnet = 6,514, nämlich:

1 Vol. Vinylbromür	3,707
1 » Bromwasserstoff	2,807
1 Vol. Vinylbromür-Bromwasserstoff .	6,514

Auf Papier gebracht, verursacht es einen bald verschwindenden Fettfleck. Es ist im Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, lässt sich durch einen flammenden Körper entzünden, und verbrennt mit stark rufsender Flamme.

In Dampfform durch eine glühende Röhre geleitet, wird es unter Abscheidung von Kohle zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure und wässerige Kalilauge sind ohne Einwirkung darauf. Chlor bewirkt erst im directen Sonnenlichte eine langsame Zersetzung und färbt es unter Entbindung saurer Dämpfe gelb, ohne Bildung einer krystallischen Substanz. Mit trockenem Brom den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt erleidet es keine Veränderung. — Weingeistige Kalilauge zersetzt es mit Leichtigkeit in Bromkalium und Vinylbromür (s. d. S. 558), welches dann beim gelinden Erwärmen gasförmig entweicht. — Kalium zerlegt es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Bromkalium und Entbindung eines brennbaren Gases, beim Erhitzen mit Feuererscheinung und Explosion.

Vinyljodür[1]) — syn.: Jodacetyl, Acetyljodür, Acetyljodid, Jodaldehyden, Jodätherid.

Formel: $(C_4H_3)I$.

Es bildet sich analog der Chlor- und Bromverbindung durch Destillation einer Mischung alkoholischer Lösungen von Vinyljodür-Jodwasserstoff und Aetzkali, und scheidet sich aus dem in die gut abgekühlte Vorlage übergehenden, weingeistigen Destillat durch Zusatz von Wasser als ein farbloses ölartiges Liquidum ab. Ein Theil des Vinyljodür-Jodwasserstoffs soll sich dabei in Jod und Vinylwasserstoff zerlegen. Das durch Schütteln mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium gereinigte Vinyljodür besitzt einen zwiebelartigen Geruch, ein specif. Gewicht von 1,98, siedet bei 56°, ist unlöslich im Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar. — Reine Salpetersäure sowie Schwefelsäure und Salzsäure sind ohne Einwirkung darauf, aber rauchende Salpetersäure zerlegt es unter Entbindung von salpetrigsauren Dämpfen und Freiwerden von Jod.

[1]) Regnault, Ann. de Chim. et de Phys., 2ième sér., T. LIX, p. 370; Annalen der Pharmacie, Bd. XV, S. 69.

Vinyljodür-Jodwasserstoff[1]) — syn. Elayljodür, Acetyljodür-Jodwasserstoff, Jodätherin, Jodkohlenwasserstoff. — Von Faraday entdeckt.

Formel: $C_4H_4I_2 = (C_4H_3)I.HI$.

Bringt man Jod in eine mit Vinylwasserstoff gefüllte Flasche und setzt sie der Einwirkung der directen Sonnenstrahlen aus, so vereinigen sich beide Körper ohne Bildung von Salzsäure zu einer festen, krystallinischen Verbindung, welcher durch Behandlung mit Kalilauge das überschüssige Jod, von dem sie noch gefärbt ist, leicht entzogen werden kann. Dieselbe bildet sich ebenfalls, ohne Mitwirkung des Lichtes, wenn Jod in einem langhalsigen Kolben auf 50° bis 60° erwärmt und dann ein Strom gereinigtes Vinylwasserstoffgas hineingeleitet wird. Die Absorption desselben geht rasch von Statten, das Jod schmilzt und verwandelt sich zuletzt in einen gelben, pulverförmigen Körper. Ein Theil desselben sublimirt und setzt sich im Halse des Kolbens in gelblichen Nadeln an, die durch einen Ueberschuss von Vinylwasserstoff weifs werden (Regnault). — Nach E. Kopp erleidet das Aethyljodür, wenn man es in Dampfform durch eine enge, dunkel rothglühende Glasröhre leitet, eine Zersetzung in Vinyljodür-Jodwasserstoff, Vinylwasserstoff und freies Wasserstoff, nämlich: $2(C_4H_5)I = (C_4H_3)I.HI + (C_4H_3)H + 2H$. Das in der Vorlage sich ansammelnde krystallinische Product, durch freies Jod noch gefärbtes Vinyljodür-Jodwasserstoff, wird durch Behandlung mit Kalilauge leicht weifs erhalten.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Verbindung wird zur weiteren Reinigung in siedendem Alkohol aufgelöst, worauf sie beim Erkalten in langen, glänzenden, etwas gelblichen Nadeln anschiefst, die, nach dem Auspressen, an der Luft allmälig ihre Farbe verlieren. Sie besitzt einen durchdringenden ätherartigen, leicht Kopfweh erregenden Geruch und süfslichen Geschmack, ein specifisches Gewicht von 2,7, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, besonders heifsem, und Aether löslich, schmilzt bei 70° zu einem gelblichen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrenden Oel, und lässt sich unter 80° unzersetzt sublimiren. Aus der Auflösung in Alkohol, besonders aber aus der in Aether, scheidet sie sich gewöhnlich mit gelber Farbe ab. — Sie ist in der Wärme wenig beständig und fängt schon bei einer ihren Schmelzpunkt nur wenige Grade übersteigenden Temperatur an sich zu zersetzen. Sie zerfällt dabei in Jod und Vinylwasserstoff. Eine ähnliche, langsame Zersetzung, auch ohne Mitwirkung der Wärme, findet statt, wenn es vom Lichte getroffen wird. Sie lässt sich schwer entzünden und brennt in der Spiritusflamme unter Ausgabe von Jod. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird sie in freies Jod und brennbare Gase zerlegt. Auch beim Kochen mit concentrirter wässeriger Kalilauge wird sie partiell im Jodkalium und Vinylwasserstoff verwandelt; der gröfste Theil destillirt jedoch unverändert ab. Alkoholische Kalilauge bewirkt eine Zersetzung im Jodkalium und Vinyljodür (s. d. S. 560), welches beim Erwärmen, gewöhnlich mit etwas Vinylwasserstoff (von einer secundären Metamorphose der Verbindung herrührend) gemengt, gasförmig entweicht und sich in der gut abgekühlten Vorlage zu einem farblosen öl-

[1]) Regnault in Annales de Chim. et de Phys., 2ième sér., T. LIX, p. 367; Annalen der Pharmacie, Bd. XV, S. 67. — E. Kopp, Comptes rendus, T. XVIII. p. 871; Annalen der Chemie, Bd. LII, S. 320.

artigen Liquidum condensirt. — Chlor und Brom, mit den trockenen Krystallen in Berührung gebracht, verwandeln sie unter Bildung von Chlorjod und Bromjod in die entsprechende Chlor- und Bromverbindung.

Das Vinyljodür-Jodwasserstoff geht mit Quecksilbercyanid eine chemische Verbindung ein, welche durch Vermischen der warmen alkoholischen Lösungen beim Erkalten in weifsen Nadeln von der Zusammensetzung: $Hg\,Cy + (C_4H_3)\,I\,.\,H\,I$ anschiefst. Sie schmilzt bei 80°, ohne eine weitere Zersetzung zu erleiden, erst beim stärkeren Erhitzen zerfällt sie in Jodquecksilber, Jodcyan und Vinylwasserstoff.

Substitutionsproducte der Vinylverbindungen.

Aehnlich dem Phenyl, Acetyl und anderen Radicalen scheint auch das Vinyl Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor und vielleicht auch durch andere Elemente zu gestatten, wobei sich neue secundäre Radicale bilden, welche, den Eigenschaften ihrer Verbindungen nach zu urtheilen, noch die Constitution des Vinyls selbst besitzen. Es ist bislang nicht versucht, die Verbindungen dieser secundären Radicale in die correspondirenden des primären Radicals, auf ähnlichem Wege wie z. B. die Trichloracetylsäure in Acetylsäure, zurückzuführen, indessen dürfte an dem Gelingen derartiger Versuche kaum zu zweifeln seyn. Wir drücken die Zusammensetzung der aus dem Vinyl abgeleiteten hypothetischen secundären Radicale durch folgende rationelle Formeln aus: $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorvinyl, $C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ Bichlorvinyl und C_4Cl_3 Trichlorvinyl. Vom ersteren sind bislang erst zwei Verbindungen bekannt, nämlich Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff: $(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\,Cl\,.\,H\,Cl$ (Berzelius's Acetylsuperchlorid) und Chlorvinylchlorür: $(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\,Cl$ (Berzelius's Formylchlorid). Nach Regnault's Versuchen scheint auch noch ein Bromvinylbromür-Bromwasserstoff: $(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Br\end{matrix}\right.)\,Br\,.\,H\,Br$, und ferner Chlorvinylbromür-Chlorwasserstoff: $(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\,Br\,.\,H\,Cl$ zu existiren, doch sind dieselben nicht genauer untersucht. Vom Bichlorvinyl kennt man nur eine einzige Verbindung, das Bichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff: $(C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.)\,Cl\,.\,H\,Cl$ (Berzelius's Formylsuperchlorür). — Ob die durch Einwirkung von Chlor auf Vinylchlorür-Chlorwasserstoff von Pierre hervorgebrachte Verbindung von der empirischen Zusammensetzung: $C_4H\,Cl_5$, als Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff $= (C_4\,Cl_3)\,Cl\,.\,H\,Cl$ angesehen werden darf, ist schwer zu bestimmen. Wenn man den Umstand berücksichtigt, dass dieses Product, welches das Glied $H\,Cl$ nur lose gebunden enthält, durch Behandlung mit weingeistiger Kalilauge, Trichloracetylchlorür: $(C_2\,Cl_3)^\frown C_2Cl$ (Kohlenchlorid) liefert, so wird es zweifelhaft, ob letzteres in jener Verbindung schon präexistirt, oder ob der Körper $(C_4Cl_3)\,Cl$, Trichlorvinylchlorür, erst in dem Augenblicke, wo er sich von $H\,Cl$ trennt, durch Umlagerung seiner Elemente in das metamere Trichloracetylchlorür übergeht. Der gröfseren Einfachheit und Uebersichtlichkeit wegen soll die genannte Verbindung den

Substitutionsproducten den Vinylverbindungen angereiht und unten als Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff beschrieben werden.

Chlorvinylchlorür — syn.: Formylchlorid (Berz.) von Regnault entdeckt.

Formel: $C_4H_2Cl_2 = (C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)Cl$.

Diese in ihrer Zusammensetzung dem Vinylchlorür correspondirende Verbindung entsteht auf eine ganz ähnliche Weise, wie letzteres, dadurch dass man Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff (s. d. unten) mit einer weingeistigen Kalilauge vermischt, wobei sich sogleich unter Erwärmung ein reichlicher Niederschlag von Chlorkalium absetzt, und aus dem Wasserbade destillirt. Die übergehende alkoholische Flüssigkeit, welche man am besten in einem mit Eiswasser gefüllten Kühlrohr condensirt, wird darauf mit kaltem Wasser versetzt, und das dadurch abgeschiedene ölartige Chlorvinylchlorür wiederholt mit Wasser geschüttelt, um den noch beigemengten Alkohol zu entfernen, zuletzt über Chlorcalcium destillirt.

Die so gereinigte Verbindung bildet ein farbloses, ölartiges, im Wasser untersinkendes Liquidum von knoblauchartigem, dem des Vinylchlorürs ähnlichen Geruch, ist im Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, siedet zwischen 35° und 40°, und hat bei 15° 1,25 specif. Gewicht. Das seines Dampfes ist gleich 3,321 gefunden, berechnet: 3,355, nämlich:

½ Vol.	Chlorvinyl . . .	2,128
½ »	Chlor	1,227
1 Vol.	Chlorvinylchlorür	3,355.

Das Chlorvinylchlorür ist weniger beständig als das Vinylchlorür, es verwandelt sich, selbst in einer hermetisch verschlossenen Röhre, nach einiger Zeit in eine feste, weiſse amorphe Substanz von gleicher Zusammensetzung, aber noch unbekannter Natur. Kalilauge ist ohne Einwirkung darauf. Durch Behandlung mit Chlor im Ueberschuss im zerstreuten Lichte geht es zuletzt in Kohlensesquichlorid über, nachdem es zuvor wahrscheinlich die intermediären Metamorphosen in Bichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff und Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff durchlaufen hat. Gieſst man das Chlorvinylchlorür an einem hellen Orte in die das Chlor enthaltende Flasche, so tritt leicht Entzündung ein und die Verbindung verbrennt auf Kosten des Chlors unter Absatz der Kohle als Ruſs.

Das Chlorvinylchlorür enthält, wenn man sein Atomgewicht halb so groſs annimmt, die Elemente des Formylradicals und von 1 Aeq. Chlor; man hat es daher als das Chlorür dieses Radicals ansehen zu müssen geglaubt, und ihm den Namen Formylchlorid gegeben. Seiner chemischen Natur nach, so weit wir dieselbe kennen, steht es jedoch in keiner weiteren Beziehung zu den eigentlichen Formylverbindungen.

Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff — syn.: Acetylsuperchlorid (Berz.) — von Regnault[1]) entdeckt.

Formel: $C_4H_3Cl_3 = (C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\,Cl.HCl$.

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. 2ième sér., T. LXIX, S. 151; Journal für prakt. Chemie, Bd. 18, S. 80.

Chlorgas wird von Vinylchlorür-Chlorwasserstoff in reichlicher Menge absorbirt, übt jedoch im Dunkeln keine chemische Einwirkung darauf aus. Bringt man aber die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit ins Tageslicht, so erfolgt unter Ausgabe einer reichlichen Menge Chlorwasserstoffsäure eine starke Wärmeentwickelung und Entfärbung. Wenn man durch Vinylchlorür-Chlorwasserstoff (etwa 400 Grm.), welches mit einer Wasserschicht bedeckt ist, im zerstreuten Lichte zwei Tage lang einen Chlorstrom hindurchleitet, darauf das von darüberstehendem Wasser befreite, durch Schütteln mit neuen Portionen Wasser gereinigte und dann über Chlorcalcium getrocknete Oel einer fractionirten Destillation unterwirft, und die Vorlage wechselt, wenn der Siedepunkt von 100 auf 115° gestiegen ist, so geht der Rest, mehr als die Hälfte betragend, bei einer 115° um wenige Grade übersteigenden Temperatur über. Erst ganz zuletzt steigt das Thermometer auf 122° und darüber. Das zuerst Uebergehende ist ein Gemenge von Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff mit unverändertem Oel des ölbildenden Gases, das zwischen 115° und 117° Ueberdestillirte besteht fast ganz aus Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff, welches nur noch wenig fremde Beimengungen enthält. Das zuletzt eintretende Steigen des Siedepunktes rührt offenbar von einem chlorreicheren Substitutionsproducte, wahrscheinlich Bichlorvinyl-Chlorwasserstoff her. Durch abermalige Rectification jenes mittleren Destillats, wobei man wiederum das zuerst und zuletzt Uebergehende entfernt, erhält man ein reines, constant bei 115° siedendes Product. — Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man trockenes Chlorgas und Vinylchlorürgas in einem dem directen Sonnenlichte ausgesetzten Ballon sich mischen lässt. Doch ist es schwer, hierbei die Bildung anderer Substitutionsproducte zu vermeiden, und das Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff rein zu erhalten. Dies gelingt indess vollkommen durch Anwendung von Antimonperchlorid. Vinylchlorürgas, in einen, Antimonperchlorid enthaltenden Kugelapparat geleitet, wird davon in reichlicher Menge, anfangs unter so beträchtlicher Wärmeentwickelung absorbirt, dass das Gefäfs abgekühlt werden muss. Die Flüssigkeit nimmt dabei allmälig eine dunkelbraune Farbe an, verdickt sich, und muss daher, um sie flüssig zu erhalten, zuletzt gelinde erwärmt werden. Sie hat, nachdem sie gesättigt ist, ihr anfängliches Volumen beinahe verdoppelt, und besteht dann aus einem Gemenge, oder wahrscheinlich einer Verbindung von Antimonchlorid ($SbCl_3$) und Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff. Wird sie darauf destillirt, so geht letzteres allein über, mit Salzsäure und, wenn das angewandte Vinylchlorür noch Dämpfe von Vinylchlorür-Chlorwasserstoff enthielt, auch noch mit diesem gemengt. Durch Waschen mit Wasser und wiederholte Rectification über gebranntem Kalk wird es leicht rein erhalten. Der letzteren Bildungsweise entspricht folgende Gleichung:

$$\underbrace{(C_4H_3)Cl}_{\text{Vinyl-chlorür.}} + SbCl_5 = \underbrace{\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)Cl.HCl}_{\text{Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff.}} + SbCl_3$$

Das Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff ist eine dem Oel des ölbildenden Gases im Aeufsern, wie zum Theil auch in seinem chemischen Verhalten sehr ähnliche Flüssigkeit. Es besitzt denselben angenehmen ätherartigen Geruch, 1,442 specif. Gewicht bei 17°, siedet bei 115°.

Der Siedepunkt des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs ist daher durch Aufnahme von 1 Aeq. Chlor an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff um 30° erhöht. Das specifische Gewicht seines Gases beträgt 4,613. Wenn man darin eine ähnliche Condensation der Elemente annimmt, wie im Vinylchlorür-Chlorwasserstoff, nämlich 1 Vol. Chlorvinylchlorür mit 1 Vol. Chlorwasserstoff zu 1 Volumen verbunden, so ist das berechnete specif. Gewicht gleich 4,617, nämlich:

1 Vol. Chlorvinylchlorür	3,356
1 » Chlorwasserstoff.	1,261
1 Vol. Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff	4,617.

Weingeistige Kalilauge zerlegt die Verbindung genau wie das Oel des ölbildenden Gases unter Wärmeentwickelung in Chlorwasserstoff, welches mit dem Kali zusammentritt, und Chlorvinylchlorür (s. d. S. 563). Mit überschüssigem trocknen Chlorgas dem zerstreuten Lichte ausgesetzt, erleidet es weitere Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor und wird zuletzt in Kohlensesquichlorid verwandelt.

Das Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff ist isomer mit dem Acetylchlorid (s. d. S. 8), (Acetylsuperchlorid), welches durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür erhalten wird. Man betrachtete es früher, ehe letzteres bekannt war, als das wirkliche Chlorid des Acetylradicals, daher die Bezeichnungen Acetylchlorid (J. L.) und Acetylsuperchlorid (Berz.) für dasselbe, und der Name Paraacetylsuperchlorid (Berz.) für das eigentliche, aus dem Aethylchlorür abgeleitete Chlorid des Acetyls. Sein chemisches Verhalten wie seine Abstammung beseitigt gegenwärtig jeden Zweifel darüber, dass es das eine Wasserstoffaequivalent als Chlorwasserstoff enthält und dass darin nicht das Radical der Acetylverbindung präexistirt. Die Unmöglichkeit, dasselbe in Essigsäure oder eine andere Acetylverbindung direct überzuführen, erhebt die Annahme, dass es eine vom wirklichen Acetylchlorid verschiedene rationelle Zusammensetzung habe, wohl über allen Zweifel.

Bromvinylbromür-Bromwasserstoff — syn. Acetylsuperbromid (Berz.) — Formel: $C_4H_3Br = (C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Br\end{matrix}\right.)Br.HBr$.

Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung scheint sich zu bilden, wenn Vinylbromür, mit Brom in einer Glasröhre eingeschmolzen, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wird. Beim nachherigen Oeffnen der Röhre beobachtete Regnault, dass sie freie Bromwasserstoffsäure enthielt, was wahrscheinlich daher rührt, dass ein Ueberschuss von Brom vorhanden war und auf das gebildete Bromvinyl-Bromwasserstoff weiter zersetzend einwirkte. Das Vinylbromür verwandelt sich dabei in ein nach dem Waschen mit verdünnter Kalilauge und Wasser farbloses, schweres, selbst in Schwefelsäure untersinkendes Liquidum, in seinen äufseren Eigenschaften dem Oel des ölbildenden Gases sehr ähnlich. Sein Siedepunkt übersteigt 100°, das von Regnault untersuchte Product war nicht völlig rein, sondern enthielt wahrscheinlich noch Bibromvinylbromür-Bromwasserstoff beigemengt.

Chlorvinylbromür-Chlorwasserstoff: $(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)Br.HCl$, ist wahrscheinlich die ätherartige, dem Oel des ölbildenden Gases ähnliche Flüssigkeit, welche nach Regnault durch Vereinigung von Vinyl-

bromürgas und Chlorgas im Sonnenlichte entsteht. Ihre Bildungsweise lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$(C_4H_3)\,Br + 2\,Cl = (C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\,Br\,.\,H\,Cl.$$

Bichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff[1]) — syn.: Formylsuperchlorür (Berzelius). — Von Laurent entdeckt.

Formel: $C_4H_2Cl_4 = (C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.)\,Cl\,.\,H\,Cl.$

Man erhält diese Verbindung, welche als Vinylchlorür-Chlorwasserstoff angesehen werden muss, worin 2 Aeq Wasserstoff des Vinyls durch 2 Aeq Chlor vertreten sind, entweder durch hinreichend lange fortgesetzte Einwirkung des Chlors auf das Oel des ölbildenden Gases (Laurent), oder auf Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff (Regnault). Das zur Entfernung der aufgelösten Salzsäure und des Chlors mit verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschene und dann über Chlorcalcium getrocknete Product wird der fractionirten Destillation, und das zwischen 112° und 135° Uebergehende einer wiederholten Behandlung mit Chlor unterworfen. Letzteres wird nachher mit der zweiten Hälfte der ersten Operation vereinigt, und Beides zusammen auf's Neue destillirt. Das bei 135° (auf welcher Temperatur der Siedepunkt sich lange constant erhält) übergehende Bichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff, wird besonders aufgefangen.

Es bildet eine farblose, in Wasser untersinkende, schwere Flüssigkeit von eigenthümlichem, dem der holländischen Flüssigkeit ähnlichen, noch mehr aromatischem Geruch, ist wie jene im Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, siedet bei 135°. Sein specif. Gewicht beträgt 1,576 bei 19°, das seines Dampfes 5,767 (Regnault), der Condensation von 1 Vol. Bichlorvinylchlorür und 1 Vol. Chlorwasserstoff zu 1 Vol. nahe entsprechend.

1 Vol. Bichlorvinylchlorür	4,547
1 » Chlorwasserstoff	1,261
1 Vol. Bichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff .	5,808

Es brennt mit grüner rufsender Flamme. Mit einem Ueberschuss von Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es schnell in Kohlensesquichlorid verwandelt. Beim Vermischen mit weingeistiger Kalilauge scheidet sich unter Wärmeentwickelung viel Chlorkalium ab, und beim Erhitzen erhält man ein weingeistiges Destillat, woraus Wasser einen schweren ölartigen Körper niederschlägt, wahrscheinlich das dem Vinylchlorür entsprechende Bichlorvinylchlorür $(C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.)\,Cl.$ Letzteres besitzt nur geringe Beständigkeit, denn sowohl bei der Destillation, wie schon beim längeren Stehen in einer verschlossenen Flasche wird daraus Salzsäure frei. Was aufserdem entsteht, ist nicht untersucht. — Durch Erwärmen des Bichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoffs mit Stücken von Kalihydrat geht, nach Laurent, unter starker Wärmeentwickelung und Bildung von Chlorkalium ein eigenthümlich stechend riechendes Oel

[1]) Laurent, Ann. de Chim. et de Phys., 2ième sér., T. LXIII, p. 377; auch im Journal für prakt. Chemie, Bd. 11, S. 233. — Regnault, Ann. de Chim. et de Phys., 2ième sér., T. LXIX, p. 151; auch im Journal für prakt. Chemie, Bd. 18, S. 88.

über, welches die Geruchsorgane wie Ammoniakgas heftig afficirt. Dasselbe erhielt Laurent bei der Destillation jener Verbindung mit weingeistiger Kalilauge.

Berzelius betrachtet das Bichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff als das zweite Chlorür des Formylradicals, mit dem es gleiche atomistische Zusammensetzung hat, der Formel $C_2 H Cl_2$ entsprechend, und hat es daher Formylsuperchlorür genannt.

Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff, von Pierre[1]) entdeckt.

Formel: $(C_4 Cl_3) Cl . H Cl$ (vergl. S. 562).

Diese die Reihe der Substitutionsproducte des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs schliefsende Verbindung ist schwer rein und in gröfserer Menge zu erhalten. Dies gelingt nur, wenn man nicht weniger als 1 Pfund holländischer Flüssigkeit auf einmal der Einwirkung des Chlors unterwirft. Nach Pierre verfährt man dabei am besten auf die Weise, dass man in 1 Pfund unter einer Wasserschicht befindlicher holländischer Flüssigkeit 10 — 12 Stunden lang unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes einen raschen Strom von Chlorgas leitet, wobei anfangs das Gefäfs gut abgekühlt werden muss, da die Reaction zuerst von einer lebhaften Wärmeentwickelung begleitet ist. Das vom überstehendem stark sauren Wasser befreite Product wird hiernach der fractionirten Destillation unterworfen, das unterhalb 145° Uebergehende von Neuem der Einwirkung des Chlors ausgesetzt, und darauf mit der zweiten Hälfte der ersten Destillation gemeinschaftlich abermals rectificirt. Was alsdann zwischen 145° und 160° übergeht, wird für sich aufgefangen, und auf's Neue destillirt, indem man wieder die ersten und letzten Portionen entfernt, und dies so lange fortgesetzt, bis man zuletzt eine Flüssigkeit von ganz constantem Siedepunkt (153,8°) erhält. Zur völligen Reinigung wird sie noch einmal mit Wasser gewaschen und über frisch geschmolzenes Chlorcalcium destillirt.

Sie besitzt einen angenehmen, dem des Honigs etwas ähnlichen Geruch, einen süfsen und brennenden (in geringerem Grade, als das Oel des ölbildenden Gases) Geschmack, wird bei 0° noch nicht fest, siedet bei 153,8 und hat ein specif. Gewicht von 1,662. Ihre Dampfdichte ist gleich 7,087 gefunden (berechnet = 7,001, wenn man bei der Berechnung von der Annahme ausgeht, dass die Elemente auf ähnliche Weise gruppirt und condensirt sind, wie im Vinylchlorür-Chlorwasserstoff). — Weingeistige Kalilauge bewirkt eine ähnliche Zersetzung, wie bei den übrigen analogen Verbindungen. Unter starker Wärmeentwickelung fällt Chlorkalium nieder, während Trichloracetylchlorür (s. d. S. 17, Suppl.) (Kohlenchlorür) in der Auflösung bleibt, und bei nachheriger Destillation mit den Alkoholdämpfen übergeht. Es wird durch Zusatz von Wasser gefällt, mit neuen Portionen einige Male gewaschen und zuletzt über Chlorcalcium destillirt. Die Bildung des Trichloracetylchlorürs aus dem Trichlorvinylchlorür jener Verbindung ist nur durch eine Umlagerung der Elemente des letzteren, im Augenblicke, wo es durch Abscheidung der Chlorwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt wird, zu erklären.

[1]) Annal. de Chim. et de Phys., 3ième sér. T. XXI, p. 439; Journal für prakt. Chemie, Bd. 43, S. 301.

$$\underbrace{(C_4 Cl_3) Cl . H Cl}_{\text{Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff.}} + KO = \underbrace{(C Cl_3)^\frown C_2 Cl}_{\text{Trichloracetylchlorür.}} + K Cl + HO$$

Wie schon S. 562 bemerkt, könnte man annehmen, dass das Trichloracetylchlorür bereits in diesem Substitutionsproduct der holländischen Flüssigkeit existire, und dass bei der Einwirkung des Chlors auf Bichloracetylchlorür durch Umlagerung der Elemente, aus $(C_4 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix} \right.) Cl . H Cl + 2 Cl$ die Verbindung $(C_2 Cl_3) C_2 Cl + 2 H Cl$ entstehe. Welche von beiden Ansichten die richtige ist, lässt sich gegenwärtig unmöglich entscheiden.

Das Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff ist isomer mit dem sogenannten vierfach gechlorten Aethylchlorür, dem S. 12 im Supplement als Bichloracetylchlorid beschriebenen Körper. Beide stimmen in ihren Eigenschaften (specif. Gewicht, Dampfdichte, Siedepunkt, Verhalten gegen weingeistige Kalilauge) so nahe überein, dass die Vermuthung, sie seyen identisch, nicht zu den unwahrscheinlichen gehört. Vielleicht sind beide Trichloracetylchlorür-Chlorwasserstoff: $(C_2 Cl_3)^\frown C_2 Cl . H Cl$.

Die Metamorphose, welche die letztbeschriebene Verbindung durch weingeistige Kalilauge erleidet, nämlich in Chlorkalium und Trichloracetylchlorür, giebt über die Entstehung von Kohlensesquichlorid aus dem Oel des ölbildenden Gases und seiner Abkömmlinge, als Endproduct der Einwirkung des Chlors auf dieselben, Aufschluss. Wie man auch das Kohlensesquichlorür betrachten mag, als $C_2 Cl_3$ oder als $(C_2 Cl_3)^\frown C_2, Cl_3$ (Trichloracetylchlorid), so ist es offenbar nicht durch unmittelbare Substitution aus dem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff entstanden. Ohne Zweifel geht seiner Bildung auf diesem Wege das Product $(C_4 Cl_3) Cl . H Cl$ oder $(C_2 Cl_3)^\frown C_2 Cl . H Cl$ und eine Abscheidung des Gliedes $H Cl$ vorauf, welche durch das grofse Bestreben des Trichloracetylchlorürs, noch 1 Aeq. Chlor aufzunehmen, veranlasst und durch die geringe Affinität der Chlorwasserstoffsäure zu jenem ersten Gliede nicht verhindert wird.

Propylen.

Syn. Metaceten. — Von Reynolds [1]) entdeckt.

Formel: $C_6 H_6 = (C_6 H_5) H$.

Diese in der Reihe der Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $(C_2 H_2)_n$ dem ölbildenden Gase zunächst stehende gasförmige Verbindung, bildet sich neben anderen gasförmigen Körpern, wenn man die Dämpfe von Amyloxydhydrat durch eine lange, im gewöhnlichen Verbrennungsofen zum Rothglühen erhitzte Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase leitet. Das vordere Ende der Röhre wird mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden, welcher anderseits in eine halb mit Wasser gefüllte Woulff'sche Flasche mündet, worin unzersetztes Fuselöl zurückbleibt, während die gasförmigen Producte durch den anderen Tubulus entweichen, und in einem Gasometer aufgefangen

[1]) Die obigen Angaben über das Propylen und seine Abkömmlinge sind einer Privatmittheilung des Prof. Hofmann in London entnommen, in dessen Laboratorium und unter dessen Leitung Hr. Reynolds diese Untersuchung ausgeführt hat.

werden. — Die Metamorphose, welche das Amyloxydhydrat durch die Wärme erleidet, hängt sehr von der Temperatur der Röhre ab. Bei zu hoher Temperatur erhält man fast nur Grubengas; ist die Hitze nicht stark genug, so geht der gröſste Theil des Fuselöls unzersetzt hindurch. Bei gut ausgeführten Operationen beträgt das Propylengas etwa die Hälfte der erhaltenen Gasmenge; das Uebrige scheint Grubengas zu seyn. Es ist nicht gelungen, das Propylen im reinen Zustande daraus abzuscheiden, doch geht aus seinem Verhalten gegen Chlor und Brom und den dabei erzeugten Verbindungen unwiderleglich hervor, dass es die obige Zusammensetzung hat und nicht mit dem ölbildenden Gase identisch ist.

Bei der Elektrolyse einer concentrirten Lösung von buttersaurem Kali tritt am Sauerstoffpol neben Kohlensäure ein eigenthümlich stark riechendes, und mit leuchtender Flamme brennendes Gas auf, wahrscheinlich auch Propylengas, wenn man aus der Analogie der Zersetzung des valeriansauren Kalis durch den galvanischen Strom auf die Metamorphose des buttersauren Salzes schlieſsen darf (Kolbe).

Das Propylen kann dem Vinylwasserstoff analog als die Wasserstoffverbindung des Radicals: C_6H_5, als $(C_6H_5)H$ betrachtet werden. Dieses noch hypothetische Radical hat gleiche empirische Zusammensetzung, wie das Radical der Metacetonsäure $(C_4H_3)^\frown C_2$ und wie das Allyl, mit welchem letzteren es wahrscheinlich identisch ist. Wenigstens scheinen einige vorläufige Versuche der Vermuthung, dass sich durch doppelte Zersetzung der aus dem Propylen abgeleiteten, gleich näher zu beschreibenden Verbindung $(C_6H_5)Br$ mit Schwefelcyankalium, Schwefelcyanallyl (Senföl) bilde, günstig zu seyn. Sollte sich diese Vermuthung bestätigen, so würde es keinem Zweifel unterliegen, dass jene Bromverbindung: $(C_6H_5)Br$ Allylbromür, das aus dem Propylen durch Einwirkung von Brom direct hervorgebrachte Product Allylbromür-Bromwasserstoff: $(C_6H_5)Br . HBr$ und das Propylen selbst Allylwasserstoff: $(C_6H_5)H$ ist. Wir werden diese Betrachtungsweise für die nachfolgende Beschreibung jener Körper adoptiren.

Allylbromür-Bromwasserstoff (Propionylbromür-Bromwasserstoff), $(C_6H_5)Br . HBr$, scheidet sich in schweren ölartigen Tropfen ab, wenn man Brom nach und nach in kleinen Mengen in ein mit jenem unreinen Propylengas gefülltes Glasgefäſs tröpfelt, bis das Brom aufhört entfärbt zu werden. (Umgekehrt das Gas direct in Brom zu leiten, ist unzweckmäſsig, weil sich in diesem Falle zugleich Substitutionsproducte jener Verbindung erzeugen). Das rohe Product wird mit Wasser gewaschen, darauf über Chlorcalcium getrocknet und durch wiederholte Destillationen über Aetzkalk vollends gereinigt, indem man das bei 143° Uebergehende, was bei weitem den gröſsten Theil beträgt, für sich auffängt.

Die reine Verbindung ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, darin untersinkendes Oel von ätherartigem, schwach knoblauchartigem Geruch, ähnlich dem des Oels des ölbildenden Gases; mit Alkohol und Aether mischbar. Ihr specif. Gewicht beträgt 1,7. Sie wird bei — 20° noch nicht fest, siedet bei 143°; ihre Dampfdichte ist gleich 7,31 (Reynolds), berechnet = 7,0 nämlich:

1 Vol. Allylbromür	4,193
1 » Bromwasserstoff	2,807
1 Vol. Allylbromür-Bromwasserstoff	7,000

Sie wird durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt.

Eine alkoholische Lösung von Kalilauge bewirkt eine ähnliche Metamorphose, wie beim Vinylbromür-Bromwasserstoff. Unter Wärmeentwickelung setzt sich Bromkalium ab und in der Flüssigkeit bleibt

Allylbromür: $(C_6H_5)Br$ aufgelöst. Dasselbe geht beim Erwärmen mit dem Alkohol über, und scheidet sich auf Zusatz von Wasser zu dem Destillat als ein farbloses, schweres, leicht bewegliches, sehr flüchtiges Liquidum ab, welches eigenthümlich, wie ranzige Fische riecht. Es kann über Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation über Aetzkalk gereinigt werden. Das Destillat besitzt jedoch keinen constanten Siedepunkt, indem derselbe von 45° langsam auf 70° steigt. Er scheint sogar desto unbeständiger zu seyn, je länger und öfter man die Verbindung mit der alkoholischen Kalilösung digerirt hat. Das zuerst bei circa 45° übergehende Product hat eine der Formel $(C_6H_5)Br$ nahezu entsprechende Zusammensetzung. Was bei allmälig steigender Temperatur übergeht, ist kohlenstoff- und wasserstoffreicher und zwar in dem Maafse, als der Siedepunkt sich erhöht. Wahrscheinlich bewirkt, wie Reynolds vermuthet, die längere Einwirkung des Kalis eine partielle Zersetzung der Verbindung $(C_6H_5)Br$ in $(C_6H_5)O$ (Allyloxyd) oder in ein basisches Allylbromür: $(C_6H_5)O \cdot (C_6H_5)Br$.

Allylchlorür-Chlorwasserstoff: $C_6H_6Cl_2 = (C_6H_5)Cl \cdot HCl$, entsteht, wenn Chlorgas und das rohe Propylengas in einem Glasballon, von der Form des Fig. 23, S. 553 abgebildeten Ballons *D*, zusammentreffen. Die Vereinigung geht unter Wärmeentwickelung vor sich, und die Verbindung sammelt sich in dem darunter stehenden Gefäfs als eine schwere ölartige Flüssigkeit an. Mit Wasser gewaschen, darauf über Chlorcalcium getrocknet und wiederholt über Aetzkalk destillirt, zeigt sie einen ziemlich constanten Siedepunkt von 100°—103°. Alkoholische Kalilauge bewirkt dieselbe Veränderung, wie bei der entsprechenden Bromverbindung.

Valylen [1]).

Syn. Ditetryl (Berz.), Butyren, Butylen. — Von Faraday entdeckt.

Formel: $C_8H_8 = (C_8H_7)H$.

Faraday hat diese Verbindung zuerst aus dem zur Gasbeleuchtung im Grofsen angewandten Oelgas dargestellt. Wenn dasselbe einem Drucke von 30 Atmosphären ausgesetzt wird, so condensirt sich ein Gemenge verschiedener flüssiger sogenannter Brandöle (etwa 4 Liter aus 1000 Cubikfufs Gas), hauptsächlich aus Valylen und Benzol bestehend. Das Valylen, welches schon unter 0° C. siedet, lässt sich leicht abscheiden, wenn man jenes Gemenge in einem Destillationsapparate, welcher mit einer bis — 18° C. abgekühlten Vorlage verbunden ist, allmälig auf 38° erwärmt, und das Destillat noch einige Male bei immer niedrigerer Temperatur rectificirt.

[1]) Faraday, Phil. Transactions, 1825, p. 440; auch Annalen der Physik, Bd. 5, S. 303. — Kolbe, Annalen der Chemie, Bd. 69, S. 258.

Denselben Körper erhält man in Gasform mit Wasserstoff und Kohlensäure gemengt bei der Elektrolyse einer concentrirten Lösung von valeriansaurem Kali, wenn zwei Platinplatten die Elektroden bilden. Das Valylen tritt hierbei als secundäres Zersetzungsproduct auf und verdankt seine Entstehung, wie es scheint, einer partiellen Zersetzung des Valyls durch den am + Pol gleichzeitig entbundenen Sauerstoff.

$$\underbrace{C_8\,H_9}_{\text{Valyl.}} + O = \underbrace{C_8\,H_8}_{\text{Valylen.}} + H\,O.$$

Lässt man die Gasmischung aus dem Zersetzungsapparate zuerst durch ein mit Kältemischung umgebenes Gefäſs, um das darin abgedunstete Valyl zu condensiren, dann durch einen mit Alkohol gefüllten Liebig'schen Kaliapparat streichen, welcher den Rest von beigemengtem Valyldampf absorbirt, und leitet man es darauf durch mehrere ähnliche, Kalilauge enthaltende Apparate, um es von der Kohlensäure zu befreien, so erhält man es zuletzt nur noch mit Wasserstoff gemengt, dessen Menge etwa $^2/_3$ des ganzen Volumens beträgt. Da bei jenem Process das Valylen nebst Kohlensäure und Valyl am + Pol, der Wasserstoff allein aber am — Pol auftritt, so braucht man die beiden Pole auf eine passende Weise nur durch eine poröse Scheidewand zu trennen, um das Valylen auch frei von Wasserstoff zu erhalten.

Es bildet bei — 18^0 ein dünnflüssiges, farbloses Oel, von eigenthümlichem, penetrantem, ätherartigem Geruch, welches noch unter 0^0 siedet. Bei + $15{,}5^0$ beträgt die Tension seines Dampfes ungefähr 4 Atmosphären. Das specif. Gewicht seines Gases ist = 1,993 (Kolbe). Betrachtet man es, analog dem Propylen und dem Vinylwasserstoff als die Wasserstoffverbindung des mit dem Butyryl isomeren Radicals C_8H_7, nämlich nach der rationellen Formel $(C_8\,H_7)\,H$ zusammengesetzt, worin $^1/_2$ Vol. des Radicals und $^1/_2$ Vol. Wasserstoff sich ohne Condensation zu 1 Vol. vereinigt haben, so muss seine Dampfdichte 1,941 betragen. — Es brennt mit stark leuchtender, ruſsender Flamme, sein Gas wird von Wasser wenig, in reichlicher Menge von Alkohol absorbirt, der davon einen eigenthümlichen Geschmack annimmt, und durch Vermischen mit Wasser aufbraust. Olivenöl nimmt etwa sein sechsfaches Volumen davon auf. — Schwefelsäure absorbirt das Gas vollständig und in groſser Menge, ohne dass schweflige Säure frei wird; sie färbt sich dadurch dunkel, nimmt einen eigenthümlichen, wenig angenehmen Geruch an, und wird nachher durch Wasser getrübt. Das Product ist eine Säure, deren Zusammensetzung wahrscheinlich der rationellen Formel: $H\,O\,.\,(C_8H_7)^\frown S_2\,O_5$ entspricht. Ihre Salze sind nicht weiter untersucht.

Lässt man Valylengas (entweder reines oder das durch Elektrolyse der Valeriansäure erhaltene, mit Wasserstoff gemengte) in einem Glasballon (wie Fig. 23, S. 553 abgebildet ist) bei zerstreutem Lichte mit Chlorgas in dem Maaſse zusammentreten, dass ersteres im Ueberschuss bleibt, so vereinigen sie sich unter nicht unbeträchtlicher Wärmeentwickelung zu einem ölartigen, im Wasser untersinkenden Körper, welchen Berzelius

Chlorditetryl genannt hat, der aber nach Analogie der obigen homologen Körper als ein Verbindung von Chlorwasserstoff mit dem Chlorür des noch nicht mit einem passenden Namen belegten Radikals C_8H_7 betrachtet werden müſste, der rationellen Formel: $(C_8\,H_7)\,Gl.\,H\,Gl$ entsprechend.

Das rohe Product wird zur Entfernung der beigemengten Salzsäure mit sehr verdünnter wässeriger Kalilösung, darauf mit reinem Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet, und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei man die zuerst, unter 130°, übergehenden Portionen gesondert auffängt, bis man zuletzt ein constant bei 123° siedendes Product erhält. Es ist ein farbloses, klares Oel von angenehmem süfslichen Geruch, dem des Oels des ölbildenden Gases sehr ähnlich, und brennendem Geschmack. Es ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar, siedet bei 123°. Sein specif. Gewicht beträgt 1,112 bei 18°, seine Dampfdichte 4,426 (Kolbe), berechnet = 4,395. Es brennt in der Weingeistflamme mit leuchtender, rufsender Flamme unter Bildung von salzsauren Dämpfen. Gegen weingeistige Kalilösung scheint es sich seinen Homologen ganz ähnlich zu verhalten, denn beim Erwärmen der gemischten Flüssigkeiten schlägt sich Chlorkalium in Menge nieder und beim nachherigen Vermischen der darüberstehenden alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet sich auf der Oberfläche eine flüchtige Verbindung, wahrscheinlich $(C_8H_7)Cl$, in ölartigen Tropfen ab, deren Geruch von dem des Chlorditetryls sich deutlich unterscheidet.

Der bei der Rectification des Chlorditetryls zurückbleibende, weniger flüchtige Theil enthält chlorreichere Producte, ohne Zweifel Substitutionsproducte desselben, deren Bildung sich bei der Darstellung des Chlorditetryl schwer vermeiden lässt. Man erhält dieselben in reichlicher Menge durch Behandlung des Chlorditetryls mit einem Ueberschuss an Chlor; damit den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt, geht es in eine noch wasserstoffhaltige, zähe Masse über, welche keine Krystalle von Kohlensesquichlorid enthält (Faraday). — Antimonperchlorid absorbirt das Valylen in reichlicher Menge, und lässt bei nachheriger Destillation ein Oel übergehen, dessen Zusammensetzung der Formel: $C_8H_7Cl_3$ am nächsten kommt.

Amylen.

Syn. Valeren (Frankland). — Formel: $C_{10}H_{10} = (C_{10}H_9)H$.

Das zuerst von Cahours bei der Destillation von Amyloxydhydrat mit Phosphorsäure beobachtete, später von Balard durch Zersetzung des Fuselöls mit Chlorzink erhaltene und etwas genauer beschriebene Product ist bereits im Art. Amylen (Supplement, S. 172) abgehandelt.

Frankland[1]) hat noch eine andere Bildungsweise dieses Körpers beobachtet. Amyljodür (etwa 1 Unze) in einer 14 Zoll langen und ¾ Zoll im Durchmesser enthaltenden starken Glasröhre mit Zinkamalgam und Stücken von Zink eingeschmolzen und dann im Oelbade einige Stunden lang bis 160°—180° erhitzt, wird nach ihm in Jod, welches mit dem Zink in Verbindung tritt, und Amyl zerlegt. Dabei erleidet letzteres gleichzeitig noch eine partielle Zersetzung in Amylwasserstoff und Amylen:

$$\underbrace{2\,C_{10}H_{11}}_{\text{Amyl}} = \underbrace{(C_{10}H_{11})H}_{\text{Amylwasserstoff}} + \underbrace{C_{10}H_{10}}_{\text{Amylen,}}$$

welche als die leicht flüchtigeren Verbindungen von dem bei 155° siedenden Amyl durch Erwärmen im Wasserbade auf höchstens 80° abdestil-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 47, S. 41.

liren. Es ist Frankland nicht geglückt, das Amylen in reinem Zustande für sich von dem Amylwasserstoff getrennt zu erhalten. Die Untersuchung des Gemenges hat indess ergeben, dass dasselbe in naher Uebereinstimmung mit Balard's Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses klares Liquidum bildet von eigenthümlichem, wenig angenehmen, dem Valylen ähnlichen Geruch, dass es bei ohngefähr 35° (39° Balard) siedet, von Antimonperchlorid, so wie von rauchender Schwefelsäure rasch und vollständig absorbirt wird und dass das specif. Gewicht seines Gases 2,386, dem nach der Formel: $(C_{10}H_9)H$ berechneten: 2,426 sehr nahe kommend, beträgt.

Dem Amylen genetisch nahe verwandt sind die im Art. Amylen (Supplement, S. 172) erwähnten Kohlenwasserstoffe, Paramylen und Metamylen, welche mit jenem gleiche Zusammensetzung, aber ein höheres Atomgewicht haben (Paramylen $= C_{20}H_{20}$, Metamylen wahrscheinlich $= C_{40}H_{40}$), und die daher ebenfalls in die Reihe der Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel: $(C_2H_2)_n$ gehören. Ihre Eigenschaften, so weit dieselben gekannt sind, finden sich an obiger Stelle beschrieben.

Ceten.

Formel: $C_{32}H_{32} = (C_{32}H_{31})H$, Zersetzungsproduct des Aethers durch wasserfreie Phosphorsäure; s. d. Bd. II, S. 117.

Ceroten und Melen.

Formeln: $C_{54}H_{54}$ und $C_{60}H_{60}$. Diese von Brodie[1]) unter den Destillationsproducten des chinesischen Wachses und Myricins entdeckten, und mit obigen Namen belegten Producte werden am besten im Zusammenhange mit den verwandten Körpern, dem Cerotin und der Cerotinsäure, so wie mit Melissin und Melissinsäure abgehandelt, weshalb wir auf die betreffenden Art. verweisen (Ceroten im Supplement). *H. K.*

Kohlige Säure syn. mit Oxalsäure.

Kokkelskörner (Fisch- oder Läusekörner, *semina cocculi*) nennt man die erbsen- bis haselnussgrofsen, graubraunen, ins Schwärzliche sich ziehenden, kugelig-nierenförmigen Früchte von *Menispernum Cocculus*, L. (*Cocculus suberosus* DeCandolle), einem Schlingstrauch, dessen Stämme und Aeste wie die Lianen bis in die Gipfel der höchsten Bäume emporklimmen und mit einer dicken, rissigen, korkigen, grauen Rinde bekleidet sind. Die aus Ostindien, dem Vaterlande dieses Gewächses, kommenden Früchte sind ihrer Giftigkeit wegen bekannt. Sie werden zum Fangen der Fische und Vögel, welche davon betäubt werden, benutzt und dienen aufserdem hin und wieder zum Verfälschen des Bieres; auch in der Medicin finden sie Anwendung. Die Kokkelskörner sind von äufserst bitterem Geschmack, welcher von einer darin enthaltenen schwachen organischen Base, dem Pikrotoxin, herrührt. Das Pikrotoxin wirkt, nach Orfila, heftig auf das Nervensystem, und Gaupil hat durch Versuche dargethan, dass das Fleisch mit Kokkelskörnern betäubter Fische giftig wirkt.

Nach einer Analyse von Boullay enthalten die Kokkelskörner: fettes Oel, Talg, gelben extractiven Farbstoff, Pikrotoxin, Pflanzenei-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 67, S. 210, und Bd. 71, S. 156.

weifs, Pflanzenfaser, Salze von Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure mit Kali und Kalkerde, Kieselsäure und Eisenoxyd. Wittstock erhielt beim Auspressen der Körner von 32⅓ Thln. von der Schale umschlossener Substanz 11,2 Proc. Oel und 21,13 Proc. ausgepresste Masse, welche ⅓ Proc. Pikrotoxin vom Gewichte der angewandten Körner lieferte. Das Fett, welches Boullay aus den Kokkelskörnern erhielt, enthält, nach Casaseca, Oelsäure und Margarinsäure. Ersterer fand in der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher sich das Pikrotoxin ausgeschieden hatte, nach dem Abdunsten einen sauer reagirenden, geschmacklosen, sich in wenig Wasser lösenden und mit Alkalien krystallisirende Verbindungen eingehenden Körper, welchen er Memispermsäure nannte.

Pelletier und Couërbe entdeckten in den Früchten das Menispermin und Paramenispermin. Sie fanden ferner darin: Pikrotoxin, Harz, Gummi, fette Säuren, Wachs, Aepfelsäure, Pflanzenschleim, Stärke, Pflanzenfaser, Chlorkalium und Salpeter. Boullay's Menipermsäure fanden sie jedoch nicht.

In den Schalen der Körner wurde von ihnen gefunden: Wachs, Fett, Chlorophyll, Harz, Gummi, Stärke, Unterpikrotoxinsäure, Menispermin, Paramenispermin, Salpeter, schwefelsaures Kali, Chlorkalium, pflanzensaure Salze mit Kali und Kalkerde, so wie mit den Oxyden von Eisen, Mangan und Kupfer. *Schn.*

Kokkelstearin s. Kokkelstearinsäure.

Kokkelstearinsäure. *Acidum cocculostearicum*, Stearophansäure. In den Kokkelskörnern enthalten, darin zuerst von Casaseca und Lecanu beobachtet, von Francis[1]) genauer untersucht. Den Namen Stearophansäure hat Francis vorgeschlagen wegen des auffallenden Glanzes, den sie im krystallisirten Zustande besitzt.

Formel: $HO.C_{35}H_{34}O_3$ (Francis). Zeichen: $\overline{C}$clst (Berzelius).

Die Uebereinstimmung der gefundenen Zahlenresultate mit den nach der angegebenen Formel berechneten ist, wenn man das Kohlenstoffatom = 75 setzt, nicht sehr genau. Die Formel der wasserfreien Margarinsäure $C_{34}H_{33}O_3$ und ihrer Verbindungen passt fast eben so gut; jedenfalls ist aber die Uebereinstimmung nur scheinbar vorhanden mit der von Löwig angenommenen Formel $C_{36}H_{35}O_3$, wenn man, wie er gethan, die bei der Analyse gefundene Menge von Kohlensäure nach dem alten Kohlenstoff-Aequivalent 75,854 berechnet stehen lässt und die Formel nach dem neuen Aequivalent ausrechnet. Es ist wenig wahrscheinlich, dass eine, in ihren physikalischen Eigenschaften von der Margarinsäure so wesentlich verschiedene Säure gleiche Zusammensetzung mit derselben haben sollte, es ist aber eben so unwahrscheinlich, dass das Hydrat dieser Säure nicht in die Reihe der nach der Formel $C_n H_n O_4$ zusammengesetzten Säuren zu rechnen sey. Vielleicht weist eine neue Untersuchung dennoch aus, dass darin 36 Aeq. Kohlenstoff enthalten sind. Es liegt nicht weit zu vermuthen, dass in den Kokkelskörnern etwa auch zweierlei feste Säuren vorhanden sind, die in demselben Verhältnisse zu einander stehen, welches Schwarz[2]) bei der Palmitin- und Palmitonsäure nachgewiesen hat. Letztere, $C_{31}H_{31}O_4$

[1]) Ann. d. Chem. Bd. XLII. S. 254.
[2]) Ann. d. Chem. Bd LX. S. 58.

entsteht nämlich aus ersterer, $C_{32}H_{32}O_4$, durch Erhitzen des Palmöls, indem die Palmitinsäure 1 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff verliert.

Die Kokkelstearinsäure findet sich in den Kokkelskörnern theils im freien Zustande, theils an Lipyloxyd gebunden. Zieht man die grobgestofsenen Körner mit kochendem Spiritus aus und destillirt den Alkoholgehalt ab, so erhält man eine grüne Fettmasse auf dem rückständigen Wasser schwimmend, s. Art. Fette Bd. III. S. 107. Da der grüne Farbstoff allein in der äufseren Schale eingeschlossen ist, so kann man ihn fern halten, wenn die Körner vorläufig geschält werden, aber der Auszug erscheint dann gelb und das Fett ist selbst durch häufiges Umkrystallisiren nicht farblos zu erhalten. Man erschöpft daher am besten die geschälten Körner vollständig mit kaltem Weingeist, wodurch alles Pikrotoxin und aller Farbstoff entfernt wird, und zieht sie darauf mit warmem Aether aus, der das Kokkelstearin löst und nach dem Abfiltriren beim Erkalten einen Theil in weifsen baumartigen Anhäufungen langsam heraus krystallisiren lässt. Der Aether hinterlässt beim Abdestilliren eine grofse Menge davon, die man in siedendem Alkohol löst, worin es nicht sehr löslich ist, und woraus es sich beim Erkalten fast vollständig in Körnern und Flocken ganz rein und von constantem Schmelzpunkt abscheidet. Dieser liegt bei 35° — 36° C. Beim Erkalten zeigt die geschmolzene Masse keine Krystallisation, sondern bildet eine rauhe, wellenförmige Oberfläche, sie gleicht in vieler Beziehung dem Wachse und lässt sich nicht zu Pulver reiben. Das Kokkelstearin ist ausgezeichnet durch die schöne dendritische Krystallisation aus Aether und die Nichtkrystallisirbarkeit aus Alkohol. Es beträgt etwa 4 Proc. der Körner. Seine Zusammensetzung drückt Francis durch die Formel $C_{38}H_{36}O_4 = C_3H_2O . C_{35}H_{34}O_3$ aus. Bei der trockenen Destillation liefert es keine Fettsäure, sondern Acrolein. Es enthält also keine Oelsäure mehr, wohl aber Lipyloxyd. Mit verdünnter Kalilauge ist es schwer zu verseifen, mit Kalihydrat und Wasser zusammengeschmolzen, verseift es leicht und löst sich dann im Wasser zu einem zähen Seifenleime auf. Es wäre wohl möglich, dass gerade diese Behandlungsweise einen Verlust an Kohlenstoff bedingte, in ähnlicher Art, wie das Erhitzen bei der Palmitinsäure. Der Seifenleim wird leicht durch Säuren zerlegt, welche die Kokkelstearinsäure aus der erhitzten Lösung als ein farbloses Oel auscheiden, das beim Erkalten zu einer weifsen krystallinischen Masse gesteht. Sie ist in schwachem warmen Weingeist leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten fast vollständig in kleinen Nadeln, welche nach dem Trocknen starken Perlmutterglanz zeigen. Die Lösung reagirt stark sauer. Die längere Zeit geschmolzen gehaltene Säure zeigt einen constanten Schmelzpunkt von 68° C. Sie erstarrt krystallinisch, auf der Oberfläche sternförmige, wawellitähnliche Gruppen bildend, und ist leicht zu feinem Pulver zerreibbar. Sie enthält in diesem Zustande 1 Aeq. Wasser als Hydratwasser, welches durch Basen vertreten werden kann.

Die kokkelstearinsauren Salze kommen in ihren Eigenschaften im Allgemeinen den Salzen der ähnlichen festen, fetten Säuren sehr nahe.

Kokkelstearinsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{35}H_{34}O_3$, wird erhalten durch Einleiten von trockener Salzsäure in eine ziemlich gesättigte alkoholische Lösung der Säure. Dabei scheidet sich ein kaum gefärbtes Oel ab, welches beim Erkalten zu einer weifsen Masse gesteht, die bei 32° C schmilzt und dann schwach riecht, in der Kälte aber sehr

spröde und geruchlos ist. Durch mehrmaliges Schmelzen auf Wasser, dem etwas kohlensaures Natron zugesetzt ist, befreit man sie von anhängender Säure. Auf die Zunge gebracht, schmilzt es, Kälte erregend und bitterartig schmeckend. Es ist flüchtig, wird aber bei der Destillation theilweise zersetzt. Kaustische Alkalien nehmen die Säure unter Abscheidung von Alkohol auf.

Kokkelstearinsaures Natron: $NaO.C_{35}H_{34}O_3$. Wenn Kokkelstearinsäure mit überschüssiger kohlensaurer Natronlösung in der Wärme digerirt wird, so entweicht die Kohlensäure unter Aufbrausen und es bildet sich eine klare Lösung, die, im Wasserbade zur Trockne verdampft, einen Rückstand hinterlässt, woraus sich durch kochenden absoluten Alkohol dies Salz ausziehen lässt. Die so erhaltene klare Lösung gesteht bald zu einer gallertartigen Masse, welche auf dem Filtrum an der Luft zu einem aus langen Prismen bestehenden krystallinischen Gewebe von starkem Perlmutterglanz trocknet. Mit wenig Wasser bildet es eine steife Gallerte, viel Wasser zerlegt es und scheidet allmälig ein schwerlösliches saures Salz ab.

Aus dem Natronsalze lassen sich durch doppelte Zersetzung alle anderen kokkelstearinsauren Salze darstellen.

Kokkelstearinsaures Silberoxyd: $AgO.C_{35}H_{34}O_3$. Wenn man eine Lösung von kokkelstearinsaurem Natron mit neutraler salpetersaurer Silberlösung versetzt, so erhält man einen leichten voluminösen weifsen Niederschlag, der sich bald absetzt und einen Stich ins Purpurfarbene annimmt. Gut ausgewaschen und getrocknet, verändert er sich nicht weiter im Lichte. In Ammoniak ist er leicht löslich und enthält 30,01 — 29,73 Proc. Silberoxyd. *V.*

Kokkinonsäure s. Euxanthinsäure. Bd. II. S. 1080.

Kokkolin s. Picrotoxin.

Kokkolith (von κοκκος, Korn, und λιθος, Stein) heifst eine durch ihre körnige Absonderung charakterisirte Augitart, welche sich vorzugsweise an mehreren Orten Norwegens, Schwedens und Nord-Amerikas findet. Auch einen ähnlich beschaffenen Amphibol pflegt man unter dieser Benennung zu verstehen. *Th. S.*

Kolben (*matras, ballon, recipient*) werden Glasgefäfse von bestimmter kolbenartiger Form genannt, welche bei chemischen Arbeiten vorzüglich zum Kochen oder zum Auffangen der bei Destillationen übergehenden Flüssigkeiten benutzt werden und in diesem Falle den Namen »Vorlage« führen. Letztere pflegen eine kugelförmige Gestalt und einen langen, nicht zu engen, am besten cylindrischen Hals zu besitzen, wie solche in dem Artikel »Destillation« mehrfach abgebildet sind. Kolben, deren Hals an der Kugel sehr weit ist, und oben spitz zuläuft, sind überall schlecht zu gebrauchen; tubulirte, d. h. mit einer zweiten Oeffnung versehene Kolben, finden sich an der citirten Stelle ebenfalls abgebildet. Für Kolben, welche zum Kochen und Digeriren benutzt werden sollen, kommt es vor allem darauf an, dass das Glas mäfsig dünn, möglichst gut abgekühlt, überall von gleicher Wandstärke, und dass namentlich der dem Halse gegenüberstehende Theil der Kugel nicht dicker von Glas als der Rest des Bauches ist, weil sie sonst bei raschem Erwärmen leicht springen.

Die zweckmäfsigste Form der Kolben, die zum Kochen dienen, ist die in Fig. 24 abgebildete, eine Kugel mit nicht zu dünnem cylindrischen Halse, dessen Ende durch einen umgelegten Glasfaden verstärkt ist, um, ohne ein Zersprengen fürchten zu müssen, einen Kork fest einsetzen zu können. Wegen der geringeren Gefahr des Ueberspritzens fester oder flüssiger Theile in die Gasleitungsröhren, zieht man in vielen Fällen die Kolben zu Gasentwickelungsapparaten oder zur Destillation von Flüssigkeiten den Retorten vor. Zu diesem Zwecke sind indessen nur Kolben mit engem, starkem, cylindrischem Halse zu empfehlen, da die mit weitem Halse, abgesehen von der gröfseren Gefahr des Ausbrechens, nur schwierig durch grofse Körke luftdicht verschlossen werden können.

Fig. 24.



Zuweilen finden auch Kolben mit flach gedrücktem Boden wie Fig. 25 zeigt, den sogenannten Digerirgläsern ähnlich, Anwendung, welche den Vortheil gewähren, dass man sie ohne Untersatz und andere fremde Beihülfe hinstellen kann, jedoch ist es selbst bei der sorgfältigsten Fabrikation schwer zu vermeiden, dass das Glas an dem unteren Rande in der Biegung sich nicht etwas verdicke, und, selbst wenn sehr gut gekühlt wird, etwas Spannung behalte. Sie sind daher beim Erhitzen dem Springen mehr ausgesetzt, als kugelförmige.

Fig. 25.



Fig. 26.



Kolben, deren Hals, statt mit einem Glasfaden umlegt zu seyn, abgeschmolzene und etwas auswärts umgebogene Ränder besitzt, Fig. 26, eignen sich besonders zum Ausgiefsen von Flüssigkeiten, und lassen sich besser mit der Spritzflasche ausspülen. Sie sind jedoch in der Regel nicht anwendbar, um einen Kork fest einzusetzen.

Handelt es sich darum, schwere pulverförmige Körper in Kolben mit Flüssigkeiten zu digeriren, den etwaigen Rückstand aber nachher auf einem Filtrum vollständig zu sammeln, so wählt man am besten birnförmige Kolben, mit ganz kurzem Halse, wie Fig. 27 zeigt. Man pflegt die Oeffnungen während des Kochens mit einem Uhrglase oder noch besser mit einer vor der Glasbläserlampe geblasenen Kugel zu bedecken, welche zwei diametral einander gegenüberstehende Spitzen hat, von denen die untere kurz zugeblasen und abgerundet ist, die obere aber durch eine kurze, hakenförmige, offene Röhre gebildet wird, wie Fig. 28 zeigt. Diese Vorrichtung verhindert das Herausspritzen der Flüssigkeit, ohne luftdicht zu schliefsen, und gewährt den Vortheil, dass die Kugel leicht mit der Spritzflasche völlig abgewaschen werden. Die gewöhnlichen Trichter eignen sich für diesen Zweck weniger, weil sie meist von dickem Glase sind, und daher leicht springen, wenn sie durch die Dämpfe stark erhitzt werden. Auch belasten sie das obere Ende des Kolbens zu

Fig. 27.

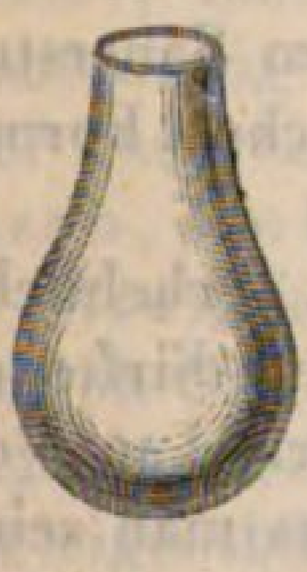


Fig. 28.



sehr, und geben dadurch Veranlassung zum Umfallen, wenn er nicht durch eine ringförmige Stütze daran verhindert wird. *V.*

Kollyrit (von *κολλαειν*, leimen, befestigen, in Bezug auf die Eigenschaft dieses Minerals, an der Zunge zu hängen), hat man ein Mineral neuerer Entstehung benannt, welches — theils derb, theils nierenförmig — auf einem Gange im Sandstein bei Weifsenfels in Sachsen, auf Gängen im Trachyt zu Schemnitz und auf Trümmern (kleinen Gängen) und Blasenräumen eines Wackengesteins zu Laubach in der Wetterau vorkommt; ferner als Ueberzug auf eisenschüssigem Quarzit am Berge Esquerra in den Pyrenäen, so wie noch an einigen anderen Orten angetroffen worden ist. Die bis jetzt angestellten chemischen Untersuchungen desselben haben folgende Resultate gegeben.

	I.	II.	III.	IV.
Kieselerde . .	14	15,0	23,3	24,2
Thonerde . .	45	44,5	42,8	34,5
Wasser . . .	42	40,5	34,7	41,3

I. Kollyrit von Schemnitz, nach Klaproth; II. K. v. Esquerra, nach Berthier; III. K. v. Weifsenfels, nach Kersten; IV. K. in Alaunschiefer vorkommend, nach Anthon. Diese bedeutend von einander abweichenden Zusammensetzungen haben die Aufstellung folgender Mineralformeln veranlasst.

$3\,Al_2O_3 . SiO_3 + 15\,HO$ für I. und II.

$(Al_2O_3 . SiO_3 + 9\,HO) + 2\,(Al_2O_3 . 3\,HO)$. für I. und II.

$3\,Al_2O_3 . 2\,SiO_3 + 5\,HO$ für III.

$4\,Al_2O_3 . 3\,SiO_3 + 9\,HO$ für IV.

Abgesehen von der mehr oder weniger unwahrscheinlichen Gestalt dieser Formeln, liegt schon ein Widerspruch darin, dass sie alle derselben Mineralspecies zukommen sollen. Nach der Theorie des polymeren Isomorphismus (s. d.) ergeben sich aus obigen Analysen folgende Sauerstoff-Proportionen:

	$SiO_3 + \frac{2}{3} Al_2O_3$ $= [SiO_3]$		$\frac{1}{3} HO$ $= (RO)$
I . . .	21,29	:	12,44
II . . .	21,65	:	12,00
III . .	25,43	:	10,17
IV . .	23,16	:	12,27
im Mittel	22,88	:	11,72

Möglicherweise führen daher alle diese Mineralien zum Sauerstoffverhältnisse $[SiO_3] : (RO) = 2 : 1$, entsprechend der einfachen Formel:

$$3\,(RO) . 2\,[SiO_3]$$

in welcher (RO) gänzlich aus Wasser besteht. Die mit erheblichen Schwierigkeiten verbundene Bestimmung des Wassergehaltes dürfte der Hauptgrund der Differenzen seyn, die zwischen dieser Formel und den analytischen Resultaten stattfinden. — Ein Mineral, welches man seiner ähnlichen Beschaffenheit wegen dem Kollyrit angereiht hat, ist der nach seinem Fundorte (Scarborough in England) benannte Scarbroit. Er besteht, nach Vernon, aus: 10,50 Kieselerde, 42,50 Thonerde, 0,25 Eisenoxyd und 46,75 Wasser, entsprechend einem Sauerstoffverhältniss $[SiO_3] : (RO) = 18{,}74 : 13{,}85$, also annähernd $= 3 : 2$, woraus sich die Formel $2\,(RO) . [SiO_3]$ ergeben würde. *Th. S.*

Komensäure. (Paramekonsäure von Robiquet, Metamekonsäure von Liebig). Zersetzungsproduct der Mekonsäure, entdeckt von Robiquet[1]).

Formel: $2\,HO\,.\,C_{12}H_2O_8$. (Liebig[2]).

Die Komensäure entsteht aus der Mekonsäure, sowohl beim Erhitzen mit Wasser, als auch beim Kochen mit Säuren oder beim Erhitzen auf 200° — 220°; in allen Fällen entwickelt sich dabei Kohlensäure; die Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$\underbrace{C_{14}H_4O_{14}}_{\text{Mekonsäure.}} = \underbrace{C_{12}H_4O_{10}}_{\text{Komensäure.}} + 2\,CO_2$$

Kocht man Mekonsäure längere Zeit mit Wasser, so findet neben obiger Zersetzung dieser Säure in Komensäure noch eine andere in einen braunen, extractartigen Körper statt; wenn man dagegen die Zersetzung durch Zusatz von concentrirter Salzsäure beschleunigt, so scheidet sich beim Erkalten kaum gefärbte Komensäure in Krystallen aus. Durch Eintragen der Mekonsäure in siedende Salzsäure, wird die Zersetzung in eine braune Substanz sogar vollständig vermieden. — Stenhouse[3]) empfiehlt mekonsauren Kalk mit einem grofsen Ueberschuss von Salzsäure zum Sieden zu erhitzen, worauf beim Abkühlen sich unreine Komensäure in harten rothgefärbten Krystallen abscheide, die man durch Auflösen in wenig concentrirter warmer Kalilauge und Filtriren von etwas anhängendem Kalk befreien muss. Das beim Abkühlen der Lösung krystallisirende komensaure Kali wird mit etwas Wasser abgewaschen, und das zurückbleibende Salz mit siedender Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene Salzsäure hat gewöhnlich noch einen Stich ins Rothgelbe, und muss daher noch zwei- oder dreimal unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisirt werden.

Die reine Säure stellt steinharte farblose Körner oder Warzen dar; sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und bedarf 16 Th. kochendes Wasser zur Lösung. An trockener Luft, sowie beim Erhitzen auf 120°, verändert sie sich nicht. Ihre Lösungen werden in der Kälte von Eisenoxydlösungen blutroth gefärbt, beim Kochen verschwindet diese Farbe allmälig. — Die Zersetzungsproducte der Komensäure sind noch wenig untersucht worden, mit Ausnahme derjenigen, welche beim Erhitzen derselben gebildet werden. Erhitzt man Mekonsäure auf 220° bis 230°, so erhält man, wie erwähnt, in der Retorte einen Rückstand von Komensäure, der bei höherer Temperatur eine weitere Zersetzung erleidet, indem zuerst eine krystallisirte Säure, Brenzkomensäure, neben wenig Wasser und Essigsäure, übergeht, worauf später Krystalle einer anderen Säure, Parakomensäure, begleitet von brennbaren Gasen, Kohlensäure und Brandöl, folgen.

Brenzkomensäure (Pyromekonsäure). Diese Säure wurde zuerst von Sertürner erhalten, der sie mit der Mekonsäure verwechselte, bis Pelletier, sowie später Robiquet, das Destillationsproduct als eine eigenthümliche Säure erkannten.

Formel: $HO\,.\,C_{10}H_3O_5$ (Robiquet, Stenhouse[4]).

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. 2me sér. T. LI. p. 244.
[2]) Annal. der Pharm. Bd. 7, S. 240.
[3]) Annal. der Chemie und Pharmacie. Bd. 41, S. 237.
[4]) Annal. der Chemie und Pharmacie. Bd. 49, S. 18.

Dieser Formel nach zu schliefsen entsteht sie aus Komensäure durch Austritt von 2 Aeq. Kohlensäure:

$$\underbrace{C_{12}\,H_4\,O_{10}}_{\text{Komensäure.}} = \underbrace{C_{10}\,H_4\,O_6}_{\text{Brenzkomensäure.}} + 2\,C\,O_2.$$

Zur Darstellung dieser Säure destillirt man Mekonsäure oder Komensäure bei einer zwischen 266° und 288° schwankenden Temperatur, und reinigt das erhaltene Destillat durch Pressen zwischen Fliefspapier und nochmalige Sublimation bei möglichst niedriger Temperatur. Die nun beinahe farblose Säure wird von Neuem gepresst, und wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt, worin sie leicht löslich ist. Die so dargestellte Brenzkomensäure stellt lange, farblose Prismen dar; die sublimirte Säure bildet lange Nadeln, vierseitige Blätter oder sehr spitze Octaëder. In feuchtem Zustande färben sich die Krystalle schnell gelb, später braun; sie müssen daher rasch getrocknet werden. Die Säure besitzt einen bitteren Geschmack; sie schmilzt zwischen 120° und 125°.

Die Brenzkomensäure röthet Lackmuspapier nicht, oder nur sehr wenig, und neutralisirt Kali so wenig, dass ein einziger Tropfen Kalilauge in einer Lösung der Säure eine alkalische Reaction bewirkt. Die aus einer warmen, stark kalihaltigen Lösung in Alkohol beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle enthalten kein Kali. Auch aus der mit Ammoniak versetzten alkoholischen Lösung der Brenzkomensäure erhält man beim Abdampfen im leeren Raum ammoniakfreie Brenzkomensäure wieder (Stenhouse). Es scheint hiernach diesem Körper der Charakter einer Säure nicht zuzukommen. Sie geht demungeachtet Verbindungen mit Basen ein, von denen folgende dargestellt sind.

Brenzkomensaures Bleioxyd: $PbO . C_{10}H_3O_5$ (Robiquet), wird durch Kochen der Säure mit wenig Bleioxydhydrat erhalten; ist die Säure nahezu gesättigt, so schlägt sich das Bleisalz nieder.

Brenzkomensaures Eisenoxyd: $Fe_2\,O_3 . 3\,(C_{10}\,H_3\,O_5)$ (Stenhouse). Es wird am besten durch Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd zu einer kochenden, ziemlich verdünnten wässerigen Lösung von Brenzkomensäure beim langsamen Erkalten in deutlichen Rhomboëdern (?) von blutrother Farbe und dem Glanze des Granats erhalten. Die Krystalle sind hart und zerbrechlich, sie geben ein zinnoberrothes Pulver. In kaltem und heifsem Wasser lösen sie sich nur schwierig mit rothgelber Farbe auf.

Brenzkomensaurer Kalk, wird durch Kochen der Säure mit Kalkhydrat beim Erkalten in kleinen, harten Krystallen erhalten. Die wässerige Lösung der Brenzkomensäure giebt mit Kalk-, Baryt- und Strontiansalzen keinen Niederschlag.

Brenzkomensaures Kupferoxyd: $Cu\,O . C_{10}\,H_3\,O_5$ (Stenhouse), wird durch Kochen von Kupferoxydhydrat mit Brenzkomensäure und Wasser in der Form langer dünner Nadeln von smaragdgrüner Farbe erhalten, die in hohem Grade zerbrechlich sind. Sie lösen sich nur wenig in kaltem Wasser oder heifsem Alkohol und bedürfen einer grofsen Menge siedendes Wasser zur Lösung. Sie verlieren weder im leeren Raum noch im Wasserbade an Gewicht.

Brenzkomensaures Silberoxyd. Brenzkomensäure vereinigt sich beim Zusammenbringen mit Silberoxyd in der Kälte zu einem voluminösen graugelben Salz, welches nur wenig löslich ist und sich schnell

zersetzt. Beim Erhitzen in einer Glasröhre mit Wasser, belegt es die innere Fläche desselben mit einem Silberspiegel. Versetzt man eine Lösung von Brenzkomensäure mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht erst nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak ein hellgelber, gallertartiger Niederschlag, der in Wasser und Alkohol ziemlich löslich ist und schnell, selbst im leeren Raum, eine braune Farbe annimmt. Beim Erhitzen zersetzt er sich mit schwacher Detonation. Stenhouse fand in dem Silbersalz 51,8 Proc. Silberoxyd; das neutrale Silbersalz sollte 52,7 Proc. enthalten.

Die Brenzkomensäure ist mit der Pyroschleimsäure isomer; durch die Reaction mit Eisenoxydsalzen, sowie durch die Nichtfällbarkeit mit basisch essigsaurem Bleioxyd, lässt sich erstere Säure leicht von letzterer unterscheiden. Es gelang Stenhouse ferner nicht, die Brenzkomensäure mit Aethyloxyd zu verbinden, was bei der Pyroschleimsäure leicht geschieht.

Man erhält endlich die Brenzkomensäure auch in grofser Menge durch Destillation des sauren mekonsauren Kupferoxyds.

Parakomensäure. Es ist erwähnt worden, dass gegen Ende der Destillation von Mekonsäure oder Komensäure geringe Mengen einer anderen Säure in federartigen Krystallen auftreten. Robiquet, der sie zuerst bemerkte, nannte sie Pyromekonsäure, welcher Name von Stenhouse in Parakomensäure umgewandelt wurde, weil diese Säure mit der Komensäure gleich zusammengesetzt ist. Ihr Aequivalent ist unbekannt; aus der Analyse leitet sich die Formel: $C_6H_2O_5$ oder $C_{12}H_4O_{10}$ ab. Die bei der Destillation der Komensäure zuletzt erhaltenen Krystalle werden mit kaltem Wasser abgewaschen, worin die Brenzkomensäure sich leichter löst, und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Die Parakomensäure krystallisirt beim Erkalten in harten Krystallen, welche leicht eine blassrothe Farbe annehmen. Sie gleicht im Ansehen, so wie hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser und Alkohol der Komensäure, unterscheidet sich jedoch, nach Stenhouse, von letzterer Säure dadurch, dass sie in essigsaurem Kupferoxyd keinen Niederschlag bewirkt, während Komensäure eine grüngelbe Fällung erzeugt, und dass sie mit neutralem essigsauren Bleioxyd einen weifsen Niederschlag giebt, der beim Umschütteln der Flüssigkeit wieder verschwindet. In dem Verhalten gegen andere Salzlösungen unterscheidet sich die Parakomensäure nicht von der Komensäure. Es wurde nicht untersucht, ob sich die Parakomensäure wieder unzersetzt sublimiren lässt, wodurch ihre Verschiedenheit von der Komensäure am bestimmtesten hätte erwiesen werden können; auch würde man hierdurch einen Anhaltspunkt dafür haben, ob ihre Formel $C_{12}H_4O_{10}$ oder $C_6H_2O_5$ sey, da keine Säure mit 10 Aeq. Sauerstoff flüchtig ist. *Stkr.*

Komensaure Salze. Die Komensäure bildet sowohl neutrale, als saure Salze; bei Ueberschuss an Alkali nehmen dieselben leicht eine gelbe Färbung an. Sie besitzen, ähnlich wie die Salze der Mekonsäure, die Eigenschaft, Eisenoxydlösung blutroth zu färben. Die neutralen Alkalisalze gewinnt man am besten durch Zufügen von Säure zu essigsaurem Alkali, Abdampfen zur Trockne und Entfernen des überschüssigen essigsauren Salzes durch Weingeist, worin das komensaure Salz unlöslich ist.

Komensaures Ammoniak, saures: $NH_4O, HO . C_{12}H_2O_8$

(Stenhouse). Eine Lösung von Komensäure in überschüssigem Ammoniak verliert beim Verdunsten im leeren Raum einen Theil des Ammoniaks und hinterlässt theilweise eine verwirrte Krystallmasse, theilweise auch kleine, vierseitige Prismen. Der Rückstand verlor bei 100° 9,04 Proc. an Gewicht und besafs hierauf obige Formel. Dieser Verlust entspricht gerade 1 Aeq. Ammoniak (berechnet 9,0 Proc.), wonach der beim Verdunsten erhaltene Rückstand neutrales komensaures Ammoniak seyn könnte, Stenhouse berechnet indessen noch 1 Aeq. Krystallwasser.

Komensaures Bleioxyd: $2\,PbO\,.\,C_{12}H_2O_8 + 2\,aq.$ bei 100° getrocknet (Stenhouse). Komensäure giebt in wässeriger Lösung mit neutralem essigsauren Bleioxyd einen anfangs verschwindenden, später bleibenden körnigen Niederschlag, der allmälig eine schwachgelbe Farbe annimmt. Dasselbe Salz entsteht durch Fällung von komensaurem Ammoniak mit essigsaurem Bleioxyd.

Komensaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3, HO\,.\,2\,(C_{12}H_2O_8) + 6\,aq.$ bei 100° getrocknet (Stenhouse). Schwefelsaures Eisenoxyd färbt eine kalte, ziemlich concentrirte Lösung von Komensäure blutroth. Nach einigen Stunden scheiden sich unter Entfärbung der Flüssigkeit viele, sehr kleine, pechschwarze Krystalle ab, gepulverter Holzkohle ähnlich, aber glänzender als diese. Sie sind sehr hart, knirschen zwischen den Zähnen und besitzen kaum einen Geschmack. Kaltes Wasser, womit man sie abwäscht, nimmt kaum eine röthliche Farbe an; siedendes Wasser wird von ihnen blassroth gefärbt. Das Pulver der Krystalle ist dunkel rothbraun. Bringt man dagegen schwefelsaures Eisenoxyd zu einer warmen Lösung von Komensäure, und erhält die Mischung längere Zeit bei einer Temperatur von 66°, so wird die Lösung durchsichtig und färbt sich gelb, ohne dass Krystalle sich abscheiden. Die Flüssigkeit enthält nun Eisenoxydul gelöst und im Falle sie concentrirt ist, scheiden sich nach einiger Zeit gelbe, glänzende, in kaltem Wasser wenig lösliche Krystalle aus, welche das Eisenoxydulsalz einer von der Komensäure verschiedenen, aber nicht näher untersuchten, organischen Säuren darstellen.

Komensaures Kali: $2\,KO\,.\,C_{12}H_2O_8$, scheidet sich aus der kochenden wässerigen Lösung beim Erkalten in Warzen aus; es ist in kaltem Wasser wenig löslich. Das saure komensaure Kali ist leichter löslich.

Komensaures Kupferoxyd: $2\,CuO\,.\,C_{12}H_2O_8 + 2\,aq.$, bei 100° getrocknet (Stenhouse). Eine warme, wässerige Komensäurelösung giebt, mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, eine dunkelgrüne Flüssigkeit, aus welcher nach einigen Minuten kleine längliche Pyramiden von glänzendgrüner Farbe sich ausscheiden. Wendet man komensaures Ammoniak statt Komensäure an, so erhält man einen reichlichen, flockigen, gelblichgrün gefärbten Niederschlag von derselben Zusammensetzung.

Komensaures Silberoxyd, neutrales: $2\,AgO\,.\,C_{12}H_2O_8$ (Liebig). Schlägt sich beim Vermischen von komensaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd mit gelber Farbe nieder.

Komensaures Silberoxyd, saures: $AgO, HO\,.\,C_{12}H_2O_8$ (Liebig, Stenhouse), wird durch Versetzen der wässerigen Lösung von Komensäure mit salpetersaurem Silberoxyd als weifser flockiger Niederschlag erhalten. *Stkr.*

Koniortin, von κονιοϱτος, Staub, ist von Reinsch ein Stoff genannt, dem er die vom hineingefallenen Staube herrührende gelbe Färbung der käuflichen Salzsäure zuschreibt. Leitet man durch eine solche Säure Schwefelwasserstoff, so erhält man einen dem Schwefelarsenik ähnlichen Niederschlag, welcher sich in der Hitze verkohlt, wobei Schwefel sublimirt, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist, dagegen von Alkohol und besonders von Ammoniak leicht aufgelöst wird. Durch Schütteln einer farblosen Salzsäure mit Sägespänen, Harz oder anderen organischen Stoffen, kann man dieselbe gelbe Farbe erzeugen. *Wp.*

Konit (von κονις, Asche, wegen seiner aschgrauen Farbe) heifst ein an einigen Orten — z. B. zu Freiberg, am Meifsner in Hessen, auf Island — vorkommender dichter Bitterspath (Dolomit), welcher vorzugsweise nach der Formel: $CaO \cdot CO_2 + 3(MgO \cdot CO_2)$ zusammengesetzt zu seyn scheint. *Th. S.*

Kork. In der Rinde der baumartigen dicotyledonischen Pflanzen lassen sich drei wesentlich von einander verschiedene Schichten wahrnehmen: die innere, die Bastschicht, aus farblosen Prosenchymzellen bestehend, die mittlere, deren Parenchymgewebe durch Chlorophyllkügelchen grün gefärbt ist, und die äufsere, deren sehr dünnwandige, in der Regel braun gefärbte Zellen nur sehr schwach verholzt sind. Diese äufsere Schicht, auch Korkschicht genannt, entwickelt sich aus der Epidermis des jungen Stengels in der Art, dass sich in den Zellen derselben eine schleimig-granulöse Masse anhäuft, welche die Oberhaut in Form einer zusammenhängenden Membran abwirft. Zugleich bilden sich darin kubische Zellen, welche sich in concentrischen Schichten radial anordnen und sich in ihrer Vollendung als Wucherung der äufseren Rindenschicht oder als Kork darstellen. In aufserordentlicher Entwickelung tritt die Korkschicht am Stamme der Korkeiche (*Quercus suber* L.), eines 30′ bis 40′ hohen, im südlichen Europa, nördlichen Afrika und und im Orient vorkommenden Baumes, auf. Sie kommt unter dem Namen Kork im Handel vor, und ihre Elasticität bei grofser Zähigkeit und Weichheit hat sie zu einer unentbehrlichen Substanz gemacht, deren vielfache Anwendung allgemein bekannt ist.

Chevreul hat zuerst den Kork einer Analyse unterworfen. Er fand darin: eine bei der Destillation mit Wasser übergehende, wohlriechende Substanz, Cerin (s. d. Art.), Weichharz, einen gelb- und einen rothfärbenden Körper, Eichengerbsäure, Gallussäure und einen braunen stickstoffhaltigen Körper. Von unorganischen Verbindungen waren 0,7 Proc. Kalksalze mit vegetabilischer Säure und 4 Proc. Wasser, welches bei 100° fortgeht, darin enthalten.

Kork, mit Salpetersäure oxydirt, wird unter Entwickelung salpetrigsaurer Dämpfe und Kohlensäure, und Bildung von Oxalsäure und Korksäure zersetzt. In dem Maafse als der Kork verschwindet, scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein Körper von öliger Consistenz ab, welcher nach dem Erkalten erstarrt. Döpping hält diesen Körper für eine eigenthümliche Säure, welche er Cerinsäure nennt und die nach seiner Analyse aus $C_{42}H_{34}O_{13}$ besteht. Sie soll mit Bleioxyd Salze von der Zusammensetzung $11 PbO \cdot C_{42}H_{33}O_{12}$ und $3 PbO \cdot C_{42}H_{33}O_{12}$ bilden, je nachdem man die alkoholische oder ammoniakalische Lösung der

Cerinsäure mit Bleizuckerlösung fällt. Diese Säure ist in kaltem und heifsem Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol leicht löslich. Die gereinigte Masse ist unkrystallinisch, gelbbraun und durchscheinend. Ein Theil derselben löst sich in der angewandten Salpetersäure auf und fällt auf Zusatz von Wasser als weifses Pulver heraus. In der Flüssigkeit, von welcher die erstarrte Masse abgenommen und durch Verdünnen mit Wasser der gelöste Körper (Korksäure?) ausgeschieden ist, bleibt eine flockige Substanz suspendirt, welche durch Digestion mit starkem Weingeist, bis nichts mehr davon aufgenommen wird, gereinigt werden kann. Sie ist in Wasser, Weingeist und Salpetersäure unlöslich, in Schwefelsäure ohne Färbung löslich, und also wahrscheinlich nichts anderes als Cellulose. Eine Analyse von Döpping ergab ihre Zusammensetzung $= C_{12}H_{10}O_{10}$ (vergl. den Art. Korkstoff). *Schn.*

Korkbohren. Um Röhren, und besonders Gasleitungsröhren auf den Hälsen von Gefäfsen durch einen Kork luftdicht zu befestigen, kommt nicht allein die Beschaffenheit des Korks wesentlich in Betracht, sondern es ist dabei auch auf die Herstellung einer passenden Oeffnung für die hindurchzuführende Röhre um so mehr Sorgfalt zu verwenden, als davon das Gelingen chemischer Operationen wesentlich abhängt. Der anzuwendende Kork muss weich, elastisch, dabei möglichst homogen, ohne Risse und Fehlstellen und etwas weiter seyn, als die Oeffnung des Gefäfses, in welche er eingeprefst werden soll. Desgleichen ist bei der Durchbohrung des Korkes darauf zu sehen, dass die zur Aufnahme der Röhre bestimmte Oeffnung vollkommen rund, überall von gleichem Durchmesser, und etwas enger als die Röhre sey, so dass das Einsetzen derselben durch Gegeneinanderpressen und gleichzeitiges Drehen beider in entgegengesetzter Richtung nicht ohne einen geringen Kraftaufwand bewerkstelligt werden kann. Auch müssen nach der Durchbohrung die Wände des Korkes noch eine angemessene Dicke von 2 bis 3 Linien behalten, was bei doppelt oder mehrfach durchbohrten Körken häufig grofse Schwierigkeiten hat.

Die Durchbohrung der Körke pflegte man früher häufig mit einem glühend gemachten Drahte oder Eisenstift vorzunehmen; dies Verfahren ist in keinem Falle anzurathen, weil dadurch der ganze Kork erwärmt wird und aufquillt, besonders aber weil die dem Loch am nächsten liegenden Theile so verändert und zerstört werden, dass sie auf die Dauer nicht fest an die Röhre anschliefsen und das Einbohren eines zweiten Loches gar nicht mehr gestatten. Ganz feine Löcher bohrt man am besten auf die Weise, dass man, den Kork horizontal in der linken Hand, das zum Einstecken bestimmte spitze Ende einer dünnen runden Feile in der rechten Hand haltend, beide unter fortwährendem Drehen in entgegengesetzter Richtung gegeneinander drückt, wodurch es leicht gelingt, parallel mit der Axe des Korks die Feile hindurchzuführen. Man zieht nachher die Feile heraus, und reinigt, glättet und erweitert das Loch nach Bedürfniss, indem man das dünne Ende einer scharf gehauenen, runden Feile, sogenannter Rattenschwanz, unter beständigem Drehen des Korkes darin auf- und abschiebt.

Hat man weitere Oeffnungen zu bohren, so bedient man sich am besten des von Mohr für diesen Zweck vorgeschlagenen Korkbohrers. Derselbe besteht aus einem am oberen Ende mit hölzernem Handgriff versehenen, am unteren Ende geschärften hohlen Cylinder von dünnem

Weifsblech, dessen zusammengelöthete Ränder möglichst glatt aufeinanderliegen und durch Abfeilen so viel dünner gemacht seyn müssen, dass die Löthstelle nur wenig stärker als das Blech selbst ist. Es genügt nicht, die Ränder blofs vor einander zu löthen. Das Schärfen des Cylinders am unteren Theil lässt sich leicht bewerkstelligen dadurch, dass man die Ränder von innen mit einer runden oder halbrunden, von aufsen mit einer flachen Feile so lange wegnimmt, bis eine runde Schneide gebildet ist. Das obere Ende schiebt man am besten in ein durchbohrtes hölzernes Heft, und befestigt es darin unbeweglich. Um zu verhindern, dass sich der Cylinder beim Bohren tiefer in das Heft einschiebt, genügt es, dicht unter den Griff ein paar Tropfen Loth aufzusetzen. Das äufserste Ende der Röhre wird auf dem Heft platt umgeschlagen, und dadurch das Abziehen desselben unmöglich gemacht. Die sonst üblichen Griffe, aus einem quer aufgelötheten durchbrochenen Blechstück gebildet, sind unbequem und wenig dauerhaft. — Aus gezogenen Messingröhren angefertigte Korkbohrer sind zwar eleganter, als die aus Eisenblech geformten, allein weit weniger brauchbar, weil das Messing viel geringere Härte besitzt, als Eisen, daher viel schneller stumpf wird, und auf dem Korke schwieriger gleitet.

Um mit Hülfe dieser Korkbohrer Löcher von verschiedener Weite zu bohren, hat man mehrere solcher von abnehmendem Durchmesser. Zwölf derselben, wovon der weiteste etwa 1 Zoll, der engste $1/_6$ Zoll Durchmesser hat, und von denen der eine immer in den andern passt, bilden gewöhnlich einen Satz. Das Bohren geschieht auf die Weise, dass man den Kork auf eine Unterlage von starker Pappe oder noch besser von festem Sohlenleder aufsetzt und senkrecht drückend unter beständigem Drehen den Bohrer hindurchführt. Für Löcher von weniger als $1/_6$ Zoll Durchmesser sind diese Bohrer, abgesehen von der gröfseren Schwierigkeit der Anfertigung der Röhren selbst, nicht wohl brauchbar, weil sie dann zu leicht den Kork zerreifsen. Um stets zu wissen, welchen Korkbohrer man für eine bestimmte Röhre anwenden muss, pflegt man dieselben zu numeriren und mit jedem Bohrer in eine Kork- oder Pappscheibe ein Loch zu bohren, welches man mit der entsprechenden Nummer bezeichnet. Sollte kein genau passendes Loch für eine bestimmte Glasröhre mit einem der Bohrer zu erhalten seyn, so ist es leicht, das mit dem nächst kleineren gebohrte durch eine runde Feile so viel zu erweitern, dass ein festes Anschliefsen des Korkes an die Glasröhre erzielt wird.

Die in den Bohrern stecken bleibenden Korkcylinder schiebt man mit den nächst engeren Bohrern jedesmal heraus, um die Reibung nicht unnütz zu vergröfsern. Die Röhren sind, wenn sie stumpf geworden, jederzeit nach der oben angegebenen Weise leicht wieder zu schärfen.

Harte Korke muss man vor dem Bohren durch Zwängen in einer flachen Zange oder in Ermangelung derselben durch Klopfen erweichen, was nachher nicht mehr möglich ist. *V.*

Korkharz (Korkwachs, Cerin) s. d. Art. Cerin.

Korksäure, Suberylsäure, *Acide subérique*. Entdeckt von Brugnatelli (1787); Bouillon-Lagrange bestätigte 1797 die Eigenthümlichkeit derselben.

Formel: $HO . C_8H_6O_3$ (Bussy).

Mehrere Chemiker verdoppeln diese Formel und betrachten die Korksäure als zweibasische Säure; sie gehört mit der Oxalsäure, Brenzweinsäure, Bernsteinsäure u. s. w. in die Reihe der Säuren von der allgemeinen Formel $C_n H_{(n-1)} O_4$.

Die Korksäure wurde zuerst bei der Behandlung des Korkes mit Salpetersäure erhalten; später fand man, dass sie auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene fette Säuren, z. B. Oelsäure, Talgsäure, Margarinsäure (Laurent, Bromeis), sowie auf Fette, z. B. Leinöl (Sacc), Ricinusöl (Tilley), entsteht.

Fein zerschnittener oder geraspelter Kork wird mit 6 Thln. Salpetersäure von 1,26 specif. Gewicht in einer Retorte mit Vorlage so lange erwärmt, als sich noch rothe Dämpfe zeigen, und das Destillat wiederholt zurückgegossen. Der Kork löst sich dabei zum gröfsten Theil auf. Nach beendigter Einwirkung verdampft man die Flüssigkeit in einer Schale im Wasserbade zur Consistenz von dünnem Honig; man setzt nun eine grofse Menge kochendes Wasser zu, wodurch sich eine wachsartige Substanz auf der Oberfläche der Flüssigkeit und ein Pulver in derselben abscheiden, die man abfiltrirt. Die Lösung wird im Wasserbade eingeengt, bis sich beim Erkalten Korksäure als weifses Pulver abscheidet, dem gewöhnlich Krystalle von Oxalsäure beigemengt sind. Man krystallisirt die Säure durch Auflösen in wenigem kochenden Wasser um. Die Säure behält hierbei gewöhnlich einen Stich ins Gelbe, durch abermalige Behandlung mit Salpetersäure kann sie reiner erhalten werden.

Die Bereitung der Korksäure aus fetten Säuren ist vortheilhafter, als die aus Kork. Am einfachsten wendet man das Gemenge von Talgsäure und Margarinsäure an, woraus die gewöhnlichen Stearinlichter bestehen, und behandelt dieselben mit der 2 bis 3fachen Menge Salpetersäure bei gelinder Wärme. Nach einer halben Stunde beginnt die Einwirkung, die anfangs äufserst heftig ist, später aber sehr abnimmt, so dass man mit mehrmals erneuerter Salpetersäure lange Zeit kochen muss. Wenn sich in der Retorte Alles gelöst hat, dampft man die Flüssigkeit auf ihr halbes Volum ein; beim Erkalten erstarrt sie zu einer beinahe festen Masse, die man auf einen mit Glasstücken verstopften Trichter wirft, abtropfen lässt und durch Abwaschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge befreit. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wird die Säure leicht rein erhalten.

Die Korksäure krystallisirt in Körnern, welche nach dem Trocknen ein weifses, erdiges Ansehen haben. Sie ist geruchlos, von schwach saurem Geschmack und röthet Lackmuspapier. So lange sie noch von anhängendem Wasser feucht ist, schmilzt sie unter 100°, nach dem Trocknen schmilzt sie erst bei 120° (Bromeis) oder 125° (Bussy) und erstarrt beim Erkalten zu einer aus langen, glänzenden und durchsichtigen Nadeln bestehenden Masse. Bei etwas höherer Temperatur stöfst die geschmolzene Säure weifse Nebel aus, welche die Respirationsorgane heftig angreifen, zuletzt geräth sie ins Sieden. Nimmt man diese Operation in einer Retorte vor, so destillirt die Korksäure unverändert in Form eines Oeles über, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die reine Säure hinterlässt in der Retorte kaum eine Spur eines kohligen Rückstandes. Es ist auffallend, dass hierbei nicht das Anhydrit (wasserfreie Säure) gebildet wird, wie dies bei den meisten anderen, in dieselbe Reihe gehörenden Säuren geschieht; vielleicht wird erst bei wieder-

holter Destillation wasserfreie Korksäure erhalten. In kaltem Wasser ist die Korksäure schwer löslich, sehr leicht in kochendem. Nach Brandes braucht sie 100 Thle. Wasser von + 9°, 86 Thle. von + 12°, 5 Thle. von 84° und 1,87 Thle. siedendes Wasser zur Lösung. Von wasserfreiem Alkohol braucht sie 4,56 Thle. bei + 10° und 0,87 Thle. bei der Siedhitze desselben; beim Erkalten letzterer Lösung scheidet sich die Korksäure pulverförmig aus, wobei die ganze Flüssigkeit erstarrt. Von Aether bedarf sie 10 Thle. bei 4° und 6 Thle. beim Kochen. Kaltes Terpentinöl löst nur etwa 5 Proc. Säure auf, kochendes dagegen sein gleiches Gewicht. Auch mit fetten Oelen lässt sie sich zusammenschmelzen.

Die Zersetzungsproducte der Korksäure sind wenig untersucht. Man weifs, dass sie von Säuren und Salzbildern nur schwierig angegriffen wird. Destillirt man Korksäure mit kaustischer Kalkerde, so geht ein dickes braunes Oel von angenehmem Geruch über, welches aus einem Gemenge von wenigstens drei Substanzen besteht. Beim Erhitzen desselben geht anfangs Benzol (?) über, und wenn der Siedepunkt auf 178° gestiegen ist, destillirt ein anderes Oel; zuletzt bleibt in der Retorte ein pechartiger Rückstand. Sammelt man das über 178° erhaltene Destillat für sich auf und rectificirt es, so erhält man eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die constant bei 176° siedet, in Alkohol und Aether löslich ist, in Wasser dagegen sich nur wenig löst. Boussingault[1]), welcher diesen Körper entdeckte, nannte ihn Suberylwasserstoff (*hydrure de suberyle*), weil er, in Betreff seiner Zusammensetzung, zur Korksäure in derselben Beziehung wie das Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff) zur Benzoësäure stehen sollte, was übrigens unrichtig ist, weil er 3 Aeq. Sauerstoff weniger als diese Säure enthält, während sich Bittermandelöl nur durch 2 Aeq. Sauerstoff von der Benzoësäure unterscheidet. Später nannte man denselben Suberon. Boussingault und Tilley[2]) fanden ihn nach der Formel C_8H_7O zusammengesetzt. Seine Dampfdichte beträgt nach ersterem 4,392, berechnet 4,286, was einer Condensation auf 2 Vol. entspricht.

Das Suberon absorbirt Sauerstoff aus der Luft und nimmt dadurch eine saure Reaction an. Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert es neben Korksäure eine in feinen Nadeln krystallisirende Säure (Tilley). Leitet man Chlorgas in Suberon, so wird unter Wärmeentwickelung Salzsäure gebildet und bei mangelnder Abkühlung tritt Schwärzung ein. Verhindert man letzteres, so erhält man eine dicke ölige Flüssigkeit von scharfem, unangenehmem Geschmack, welche beim Erhitzen sich unter Zersetzung schwärzt. Behandelt man diese Flüssigkeit mit alkoholischer Kalilösung, so löst sie sich auf und auf Zusatz von Wasser fällt ein schwerer, ölartiger Körper nieder, der dem Benzoëäther gleicht (Tilley). *Stkr.*

Korksaure Salze. Mit Ausnahme eines basischen Bleisalzes sind nur neutrale Salze der Korksäure bekannt. Sie schmecken salzig und werden beim Glühen zersetzt, wobei ein Theil der Korksäure unzerstört sublimirt.

Korksaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \cdot C_8H_6O_3$ (Laurent,

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. XIX. 307.
[2]) Annalen der Chemie u. Pharm. XXXIX. 167.

Bromeis). Wird wie das korksaure Methyloxyd dargestellt (Laurent). Bromeis erhielt diesen Aether durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine alkoholische Korksäurelösung. Er besitzt einen angenehmen, aber schwachen Geruch nach Aepfeln, löst sich in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss und gleicht vollkommen dem korksauren Methyloxyd. Specif. Gewicht gleich 1,003 bei 18°. Siedepunkt etwa 260°. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Kälte auf und zersetzt ihn in der Wärme. Wässerige Kalilösung verändert ihn kaum, alkoholische zersetzt ihn rasch unter Bildung von Korksäure. Chlorgas wirkt in der Kälte langsam auf ihn ein. Die nach Verlauf von 12 Stunden aus 4—5 Grm. des Aethers erhaltene Flüssigkeit enthielt nur eine geringe Menge von Chlor.

Korksaures Ammoniak: $NH_4O . C_8H_6O_3$, krystallisirt in feinen 4seitigen Nadeln; ist sublimirbar und leicht löslich in Wasser.

Korksaurer Baryt: $BaO . C_8H_6O_3$, pulverförmiges, schwer lösliches Salz, das beim Erhitzen schmilzt. Bedarf 59 Thle. kaltes und 16½ Thle. kochendes Wasser zur Lösung.

Korksaures Bleioxyd. 1) neutrales: $PbO . C_8H_6O_3$ (bei 100° getrocknet), wird durch doppelte Zersetzung als weifser Niederschlag erhalten. 2) basisches: $3 PbO . C_8H_6O_3$ (bei 100° getrocknet), entsteht, wenn das neutrale Salz mit basisch essigsaurem Bleioxyd längere Zeit digerirt wird.

Korksaures Kali: $KO . C_8H_6O_3$, krystallisirt schwierig und undeutlich, meistens in blumenkohlartiger Form. Schmilzt beim Erhitzen ohne Zersetzung; wird an der Luft feucht.

Korksaurer Kalk, $CaO . C_8H_6O_3$, bedarf 39 Thle. kaltes und 9 Thle. kochendes Wasser zur Lösung. Chlorcalcium, sowie Chlorbarium und Chlorstrontium fällen korksaures Ammoniak erst auf Zusatz von Alkohol.

Korksaure Magnesia: $MgO . C_8H_6O_3$, trocknet zu einer weifsen, pulverförmigen Masse ein, die sich in ihrem gleichen Gewicht kalten Wassers löst.

Korksaures Manganoxydul, ist in Wasser löslich und wird beim Eintrocknen als blumenkohlähnliche Masse erhalten.

Korksaures Methyloxyd: $C_2H_3O . C_8H_6O_3$ (Laurent). Man erwärmt 2 Thle. Korksäure mit 1 Thl. Schwefelsäure und 4 Thln. Holzgeist; der in der Retorte zurückbleibende Aether wird zuerst mit Wasser, hierauf mit verdünnter Kalilauge gewaschen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium destillirt. Man erhält eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, von schwachem Geruch. Specif. Gewicht gleich 1,014 bei 18°.

Korksaures Natron: $NaO . C_8H_6O_3$, krystallisirt in 4seitigen Prismen, oder hinterbleibt als feste compacte Masse. Löst sich in seinem gleichen Gewicht kalten Wassers; wird an der Luft feucht.

Korksaure Thonerde erhält man durch Fällen einer concentrirten Alaunlösung mit korksaurem Ammoniak als weifses Pulver, das in Wasser löslich ist.

Das korksaure Eisenoxyd wird als braunrother, das Kupferoxydsalz als blaugrüner, das Quecksilberoxydulsalz als weifser Niederschlag erhalten. Das Silberoxydsalz: $AgO . C_8H_6O_3$ (bei 100° getrocknet), so wie korksaures Zinnoxyd, -Eisenoxydul

und -Zinkoxydul sind weifse Niederschläge; letzteres ist in Alkohol löslich. *Stkr.*

Korkstoff (*Suber*, *Suberin*) hat man das, mit Weingeist, Aether, Wasser und verdünnter Schwefelsäure vollständig ausgezogene Zellgewebe des Korkes genannt. Es bleibt nach der Extraction mit den angeführten Mitteln in unveränderter Form des Korks und mit denselben äufseren Eigenschaften und röthlich grauer Farbe zurück. Mit Aether und Alkohol lässt sich nicht alles Cerin daraus entfernen. Dieses giebt sich zu erkennen durch Oxydation des Korkstoffs mit Salpetersäure, Sättigung mit Ammoniak und Ausscheiden der aus dem Cerin gebildeten Säure (wohl Korksäure) durch eine Mineralsäure. Der Korkstoff verbrennt mit Flamme unter Verbreitung desselben Geruchs, welchen der Kork im ursprünglichen Zustande erzeugt. Aufser dem Korkharz ist noch ein geringer Gehalt eines stickstoffhaltigen Körpers, und etwa 0,4 Proc. unorganischer Bestandtheile darin gefunden. Die Hauptmasse besteht wahrscheinlich aus Cellulose (vergl. d. Art. Kork). Döpping hat den auf angegebene Weise behandelten Rückstand des Korkes analysirt und darin 67,8 C, 8,7 H, 2,3 N und 21,12 O. gefunden. *Schn.*

Korkwachs s. Cerin.

Kornöl. Formel: $C_{24}H_{17}O$. Zuerst Mulder[1]) später Kolbe[2]) haben das Fuselöl von der Bereitung des Kornbranntweins (s. diesen Art. Bd. III. S. 212) untersucht und darin ein neutrales Oel von oben angegebener Zusammensetzung gefunden, welches Mulder *Oleum siticum* genannt hat. Es bildet neben Oenanthsäure, önanthsaurem Aethyloxyd und meistens Margarinsäure das bei der weingeistigen Gährung von Korn sich bildende Fuselöl. Man erhält es, nach Mulder, im reinen Zustande, wenn das rohe Oel, welches in concentrirter kaustischer Kalilauge vollständig löslich ist, aufgelöst, dann verdünnt und ein Theil des Wassers abdestillirt wird. Wendet man nicht concentrirte Kalilauge an, so wird nur ein Theil des Oenanthsäureäthers zerlegt und dieser geht nebst anfangs destillirendem Alkohol mit dem Kornöl und dem Wasser über.

Das Oel ist ziemlich dickflüssig, riecht unangenehm fuselartig, sehr durchdringend. Es ist flüchtig. Mit sehr concentrirter kaustischer Lauge erwärmt, wird es zersetzt und bildet eine graue, feste Masse. Wenn man eine hinreichende Menge davon sich zu verschaffen im Stande ist, so würde eine neue Untersuchung wünschenswerth und interessant seyn, um die Zusammensetzung durch Auffindung von Verbindungen und Zersetzungsproducten dieses Körpers festzustellen, der vielleicht zur Oenanthsäure in einem ähnlichen Verhältniss steht, wie das Fuselöl zur Valeriansäure; die blofse Analyse kann dafür keinen Anhaltspunkt gewähren. *V.*

Korund s. Corund.

Koseïn oder Kwoseïn, eine von St. Martin[3]) in den Blumen von *Brayera anthelminthica*, sogenannten *Flores Koso*, aufgefundene farblose

[1]) Annalen der Chemie Bd. 24, S. 248. und Bd. 45, S. 67.
[2]) Annalen der Chemie Bd. 41, S. 53.
[3]) Rep. f. d. Pharm. Bd. 90, S. 188.

Substanz. Aus den *Flores Koso*[1]), welche aus den Blüthen und kleinen Blättern der obengenannten, der Familie der Kosaceen angehörigen Pflanze bestehen, und die, nach Wittstein, fettes Oel, Wachs, Harz, viel eisengrünenden und eisenbläuenden Gerbstoff enthalten, wird das Koseïn gewonnen, indem man dieselben mit Alkohol auszieht, den meisten Alkohol abdestillirt, den Rückstand mehrmals mit Wasser auskocht, den harzigen Rückstand in Alkohol löst und langsam verdampft. Es scheidet sich alsdann als weifse seidenglänzende Nadeln aus von zusammenziehendem Geschmack. Sie sind in Alkohol, Aether und in Säuren löslich, schmelzen in der Hitze und sollen bei höherer Temperatur ammoniakhaltige, übelriechende Dämpfe geben (St. Martin). *V.*

Krähenaugen (**Brechnuss**, *nux vomica*). Die unter diesem Namen vorkommenden Körper sind die Samen von *Strychnos nux vomica*, einem ziemlich hohen, in Ostindien, besonders in Koromandel wachsende Baume. Sie befinden sich in einer 2″ bis 3″ im Durchmesser haltenden, hartschaligen, pomeranzengelben, mit weifslichem Brei erfüllten einfächerigen Beere, in welcher 5 bis 8 Kerne schildförmig an einem achsenständigen Samenträger angeheftet sind. Die Samen selbst haben eine scheibenförmige Gestalt, sind in der Mitte genabelt, von aschgrauer oder hell graubräunlicher Farbe und von anliegenden filzigen Haaren seidenglänzend. Sie besitzen einen aufserordentlich bitteren Geschmack, welcher durch das Vorhandenseyn zweier organischer Basen, des Strychnins und Brucins, bedingt wird. Aufser diesen beiden Körpern enthalten die Krähenaugen, nach Pelletier und Caventou, ein grünes butterartiges Fett, Wachs, einen gelben extractiven Farbstoff, viel Gummi, Pflanzenschleim, etwas Stärke, Pflanzenfaser und Milchsäure (Igasursäure), welche wahrscheinlich mit den organischen Basen in Verbindung vorkommt. Der Strychningehalt beträgt etwa 0,4 Proc., während in den nahe verwandten Ignatiusbohnen (von *Strychnos Ignatii*) 1,2 Proc. gefunden wurde. *Schn.*

Krätze, **Gekrätz**, eine hüttenmännische Benennung von sehr allgemeiner Bedeutung. Theils versteht man darunter unvollkommen geschmolzene Metall- und Stein-(Schwefelmetall-)Massen, theils mancherlei noch nutzbare Rückstände und Abfälle bei verschiedenen Hüttenprocessen, gewissermafsen alles Zusammengekehrte (Zusammengekratzte), welches einer nachträglichen, gemeinschaftlichen Zugutemachung — Krätzarbeit, Krätzschmelzen — unterworfen wird. *Th. S.*

Kramersäure, *Acidum cramericum*, zuerst von Peschier in dem käuflichen Extract der Ratanhawurzel (von *Krameria triandra*) entdeckt. Aus einem Decocte der Ratanhawurzel wird durch Zusatz von Leim zuerst der Gerbstoff, dann durch schwefelsaures Eisenoxyd Farbstoff und Gallussäure niedergeschlagen. Hierauf setzt man Kreide hinzu, um das überschüssige Eisensalz zu zersetzen, filtrirt und dampft ab. In dem Rückstande wird die kramersaure Kalkerde durch kohlensaures Kali gefällt, das kramersaure Kali mit essigsaurem Blei niedergeschlagen und aus dem Bleiniederschlage die Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Oder das von Gerbstoff befreite Decoct wird siedend heifs mit kohlensaurem Baryt gesättigt, die Flüssigkeit mit verdünnter Schwe-

[1]) Rep. f. d. Pharm. Bd. 18, S. 458. Bd. 48, S. 369 und Bd. 71, S. 24 und 95.

felsäure versetzt, so lange sich ein Niederschlag bildet, dann noch heifs filtrirt und zum Erkalten hingestellt. Der kramersaure Baryt scheidet sich in kleinen, glänzenden Krystallen ab. Er wird in 600 Thln. kochenden Wassers aufgelöst, mit essigsaurem Blei zersetzt und aus dem Niederschlage die Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden.

Sie krystallisirt nach längerer Zeit aus der zur Syrupsdicke abgedampften Flüssigkeit. Die Krystalle sind luftbeständig, von schwach saurem und zusammenziehendem Geschmack, nicht flüchtig. Merkwürdigerweise entzieht die Kramersäure der Schwefelsäure den Baryt, weshalb eine Auflösung des kramersauren Baryts weder durch Schwefelsäure noch durch schwefelsaure Salze gefällt wird (Peschier, Berzelius). Die alkalischen Salze der Kramersäure sind krystallisirbar. Sie erzeugen mit Eisenoxydsalzen einen gelben, mit Bleisalzen einen weifsen Niederschlag.

Die Existenz der Kramersäure ist nicht ferner bestätigt, vielmehr haben Andere sie in der Ratanhawurzel nicht auffinden können. *Wp.*

Krapp (Garance, Madder) nennt man die Wurzel der Färberöthe, Krapppflanze, *Rubia*, welche zu der Familie der *Stellatae* gerechnet wird. Es giebt verschiedene Arten dieser Gattung, welche zur Gewinnung des Krapps angebaut werden, vorzugsweise *Rubia tinctorum*, *R. cordifolia* und *R. peregrina.*

Die Wurzel dieser Pflanzen liefert eines der wichtigsten Farbenmaterialien, welches zum Färben der Baumwolle und Wolle in rothen, braunen, violetten und schwarzen Farben dient. Die Wurzel kommt im Handel entweder in ihrer natürlichen Form vor und führt alsdann den Namen Alizari oder Lizari, was besonders mit der levantischen Röthe der Fall ist, welche wir von Smyrna, Cypern erhalten, oder aber sie ist gemahlen und führt dann den allgemeinen Namen Krapp, welcher wieder je nach seiner Herkunft und seiner Zubereitung unterschieden wird. In Europa wird der Krapp hauptsächlich in der Umgegend von Avignon im Elsass, in der holländischen Provinz Seeland um Mastricht, sowie in geringer Ausdehnung in Baden, der Rheinpfalz, Schlesien u. s. w. angebaut.

Die Zubereitung des Krapps ist von grofser Wichtigkeit und von ihr hängt ein ansehnlicher Theil seines Werthes ab. In der Levante wird die 5 — 6jährige Wurzel gesammelt, in Europa gewöhnlich die 3jährige, im Falle die Pflanze aus Samen gezogen wurde; bei der Fortpflanzung mittelst Steckreisern werden wohl auch jüngere verwendet. Die Ende October oder im November aus der Erde gezogenen Wurzeln werden in südlichen Gegenden sogleich im Freien getrocknet, im Elsass oder in Holland in geheizten Trockenstuben. Die getrockneten Wurzeln werden auf einer Tenne gedroschen und dadurch von der Rinde (Mull) befreit; sie passiren hierauf eine Art Kornfegemühle und endlich mehrere Siebe. Die gereinigten auf dem ersten Siebe zurückgebliebenen Wurzeln werden nochmals getrocknet, in eigenen Krappmühlen gemahlen und gesiebt, wobei die inneren Theile der Wurzel, welche sich schwieriger zerkleinern lassen auf dem Siebe bleiben, und der unberaubte Krapp (*Garance non robée*) durchgeht; erstere werden abermals getrocknet, gemahlen und gesiebt: das hierbei erhaltene Pulver liefert die beste Sorte, den beraubten Krapp (*garance robée*).

Der im Handel vorkommende Krapp hat je nach seinem Ursprung

ein sehr verschiedenes Aussehen. Der holländische Krapp ist grob gemahlen, fühlt sich etwas fett an und besitzt eine von glänzend Gelb oder Orange bis zu Roth gehende Farbe; sein Geruch ist ziemlich stark und unangenehm, sein Geschmack anfangs süfs, hintennach bitter. An der Luft zieht er Feuchtigkeit an, und zwar unter gewissen Umständen soviel, dass eine Gährung eintritt, in Folge welcher das Pulver zu einer Masse zusammenklebt (*garance grappée*). Der holländische Krapp wird nie frisch verwendet, sondern wenigstens ein Jahr lang im Fasse liegen gelassen; auch noch die folgenden 2 Jahre hindurch dauert eine gewisse Gährung an. Der Krapp wird hierdurch zum Färben geeigneter; er nimmt gleichzeitig an Gewicht und an Volum zu. Nach Verlauf der ersten 3 Jahre hat er seinen Höhepunkt erreicht und nimmt hierauf an Güte wieder ab.

Von dem Holländischen nicht wesentlich verschieden ist der Elsässer Krapp; dieser ist indessen feiner gemahlen und von durchdringenderem Geruch und weniger süfsem Geschmack. Auch der Elsässer Krapp wird nicht frisch angewandt, sondern am besten erst nach Verlauf von 2 Jahren, später verschlechtert er sich wieder.

Der Avignon-Krapp ist von den vorhergehenden durch eine schon im frischen Zustande blassrothe bis braune Farbe unterschieden; er ist stets fein gemahlen, zieht keine Feuchtigkeit an und lässt sich daher länger aufbewahren. Er riecht angenehm und wenig durchdringend. Unter den Avignon-Krappsorten ist besonders der Palud (der in einem ausgetrockneten Sumpfe [*palus*] gezogen wird) durch eine dunkelrothe Farbe ausgezeichnet. Die Farbe des Krapps ist übrigens von geringer Wichtigkeit; sie hängt nur von der Gegenwart oder Abwesenheit kohlensaurer Erden oder Alkalien ab, so dass man künstlich jeder Krappsorte durch geeigneten Zusatz eine rothe Farbe geben kann. Häufig versetzen daher die Krappfabrikanten den wenig gefärbten Krapp mit Salmiak (0,003 — 0,006) und Kalkhydrat, in Folge dessen Ammoniak frei wird, welches eine röthere Farbe erzeugt. Der Palud-Krapp braust mit Säuren wegen seines Gehalts an kohlensaurem Kalk auf; der auf die erwähnte Weise künstlich gefärbte Krapp entwickelt beim Uebergiefsen mit Kalilösung Ammoniakgeruch.

Die aufserordentliche Wichtigkeit des Krapps für die Färberei hat, seitdem man den Nutzen erkannte, den eine genauere Bekanntschaft mit den wirksamen Bestandtheilen der in der Industrie angewandten Rohstoffe der Technik bringt, viele Bestrebungen hervorgerufen, das wirksame Princip des Krapps zu isoliren und chemisch zu untersuchen, sowie andererseits viele Techniker bemüht waren, die Bedingungen und die Mittel zu erforschen, durch welche mehr und solidere Krappfarben sich erzeugen lassen. Es ist nicht zu verkennen, dass in dieser Hinsicht die Empirie der Wissenschaft weit vorangeeilt ist und obgleich die Färbekunst aus den chemischen Untersuchungen manchen Vortheil gezogen hat, wie z. B. durch Anwendung von *Garancin* und *Garanceux*, so sind wir doch noch weit entfernt, das durch die Praxis auf einen hohen Grad von Vollkommenheit gebrachte Verfahren der Krappfärberei durch die Theorie erklären und verbessern zu können.

Die chemischen Untersuchungen des Krapps haben sehr verschiedene Resultate ergeben, was einestheils in der Verschiedenheit der zur Untersuchung verwendeten Krappsorten, anderentheils aber darin seine Erklärung finden dürfte, dass die verschiedenen Forscher zu wenig

Rücksicht auf einander nahmen. Fast Alle sind darüber einig, dass der Krapp zwei verschiedene rothe Farbstoffe enthält, welche, in mehr oder weniger reinem Zustande isolirt, mit verschiedenen Namen belegt wurden. Aufser diesen beiden für die Färberei hauptsächlich wichtigen Stoffen sind noch gelbe Farbstoffe unterschieden, sowie braune, meist harzähnliche Substanzen, Gummi, Zucker, Pflanzensäure, Holzfaser und Aschenbestandtheile. Wir werden zuerst die beiden rothen Farbstoffe unter dem Namen Alizarin und Krapppurpur abhandeln, und hierauf die übrigen aus Krapp dargestellten Substanzen näher beschreiben.

Alizarin.

(Vergl. Art. Alizarin, Bd. I. S. 191 und Supplement S. 98).

Dieser von Robiquet und Colin zuerst dargestellte Stoff wurde unter folgenden Namen beschrieben: Rother Farbstoff oder *matière colorante rouge* von Persoz und Gaultier de Claubry; Krapproth von Runge; Lizarinsäure von Debus. Robiquet und Colin[1]) stellten ihre Versuche mit Elsässer Krapp an; sie vertheilten 1 Kilogrm. desselben in 3 Kilogrm. reinem Wasser von 15° — 20°, und trennten nach 10 Minuten die Flüssigkeit durch ein Tuch von dem Rückstand; an einem kühlen Orte gestand erstere nach kürzerer oder längerer Zeit zu einer gallertartigen Masse, ähnlich dem Blutkuchen (bei anderen Krappsorten gesteht der wässerige Auszug nicht); indem man die Masse schüttelt und auf feine Leinwand wirft, trennt man die Flüssigkeit von dem Niederschlag, welcher sämmtlichen Farbstoff der Lösung enthält. Diese Gewinnung gleicht derjenigen des Legumins aus Erbsen. Das Gestehen des wässerigen Auszugs ist bedingt durch die Zerstörung eines Lösungsmittels (welches ein dem Pectin ähnlicher Stoff zu seyn scheint), in Folge einer eintretenden Fäulniss oder durch den Uebergang des Zuckers in Milchsäure. Das Coagulum wird mit Wasser ausgewaschen, gepresst und wiederholt mit absolutem Alkohol in der Kochhitze behandelt; die stark gefärbte Lösung wird in einer Retorte bis auf $^4/_5$ eingedampft, darauf mit etwas Schwefelsäure versetzt und in mehrere Liter Wasser gegossen. Es entsteht ein reichlicher hellgelber Niederschlag, den man mit Wasser auswäscht und auf dem Filter sammelt. Nach dem Trocknen wird derselbe in einer Glasröhre bei möglichst gelinder Wärme sublimirt; dabei bekleidet sich der mittlere Theil der Röhre bald mit langen, schönen und glänzenden Nadeln, die eine, dem natürlichen chromsauren Bleioxyd ganz ähnliche Farbe besitzen.

Robiquet und Colin zeigten ferner, dass man statt durch Sublimation, auch mittelst Auflösen in Aether und Krystallisation aus dem erwähnten hellgelben Niederschlag Alizarin darstellen könne. Die ersten Auszüge setzen hierbei kleine glänzende Nadeln, die späteren dem Musivgold ähnlich sehende Blättchen ab (wasserhaltiges Alizarin).

Gaultier de Claubry und Persoz[2]) vertheilten Krapp in Wasser zu einem dicken Brei und setzten auf 1 Kilogrm. Krapp 90 Grm. Schwefelsäurehydrat zu, worauf sie durch Einleiten von Wasserdampf auf 100° erhitzten. Nachdem sich die Flüssigkeit durch Stehen geklärt hatte, wurde sie abgegossen, der Krapp auf ein Filter gebracht, ab-

[1]) Annal. de Chimie et de Phys. [2] T. XXXIV. p. 225.
[2]) Annal. de Chimie et de Phys. [2] T. XLVIII. p. 69.

tropfen gelassen und dann mit einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron behandelt. Aus dieser Lösung wurde der Farbstoff durch Salzsäure gefällt, ausgewaschen und in Alkohol gelöst. Nach dem Abdampfen blieb eine braunrothe Masse von glänzendem Bruch zurück. Dieselbe besitzt viele mit dem Alizarin übereinstimmende Eigenschaften, ist aber offenbar nicht rein. Die Untersuchung von Persoz und Gaultier de Claubry war hauptsächlich dadurch wichtig, dass durch sie zuerst die Eigenschaft der rothen Krappfarbstoffe bekannt wurde, sich in concentrirter Schwefelsäure zu lösen und durch Wasser unverändert wieder gefällt zu werden. Lagier, Robiquet und Colin machten hiervon zuerst eine Anwendung zur Darstellung des Garancins (s. d. Art.). Robiquet verbesserte zugleich seine frühere Methode zur Gewinnung des Alizarins, indem er Krapp mit concentrirter Schwefelsäure vermischte, nach einiger Zeit viel Wasser hinzufügte, und den ausgewaschenen Rückstand (*charbon sulfurique*) wie früher mit Alkohol behandelte, oder auch direct zur Sublimation des Alizarins erhitzte.

Die im Jahre 1835 erschienene Untersuchung des Krapps von Runge [1]) enthält zur Darstellung des Krapproths folgende Vorschrift: Der Krapp (am besten Alizari) wird mit Wasser von 11^0—16^0 ausgewaschen, hierauf mit Alaunlösung (auf 4 Pfund trockenes Alizari 12 Pfund Alaun und 70 Pfund Wasser) eine Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit abgeseiht und der Rückstand später noch mit 6 Pfund Alaun und 70 Pfund Wasser ½ Stunde lang gekocht. Die beiden Auszüge werden vereinigt und 4 Tage lang ruhig stehen gelassen; es scheidet sich hierbei ein Bodensatz aus, welcher hauptsächlich aus Krapproth besteht, während der Krapppurpur in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Der Niederschlag wird wiederholt mit schwacher Salzsäure ausgekocht, gewaschen und mit kochendem Alkohol behandelt. Die dunkel braunrothe Lösung lässt nach dem Abdampfen bis zur Salzhaut und dem Erkalten einen orangegelben Niederschlag fallen, der mit kaltem Weingeist ausgewaschen wird. Er enthält dann noch Krapppurpur beigemengt und muss daher, in wenig Weingeist gelöst, mit stets erneuerter Alaunlösung gekocht werden, bis diese sich nicht mehr färbt. Der gelbe Rückstand wird endlich in Aether aufgelöst, welcher ihn beim freiwilligen Verdunsten als braungelbes, krystallinisches Pulver hinterlässt.

Schiel [2]) hat bei einer Wiederholung des Verfahrens von Runge die Resultate desselben durchaus bestätigt.

Eine sehr ausführliche und gute Untersuchung des Avignon-Krapps hat Schunck [3]) veröffentlicht. Seine Darstellung des Alizarins ist schon im Art. Alizarin (Supplement) weitläufig beschrieben. Die übrigen Resultate dieser Untersuchung sollen weiter unten mitgetheilt werden.

Unmittelbar nach Schunck, und ohne von dessen Resultaten unterrichtet zu seyn, hat Debus [4]) eine chemische Untersuchung des seeländischen Krapps veröffentlicht, worin ein mit dem Alizarin in vielen Eigenschaften, und vollkommen in der Zusammensetzung übereinstimmender Stoff unter dem Namen **Lizarinsäure** beschrieben ist.

1) Journ. für prakt. Chemie, Bd. V. S. 362.
2) Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. LX. S. 79.
3) Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. LXVI. S. 174.
4) Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. LXVI. S. 356.

Zur Darstellung dieses Körpers wird Krapp drei bis viermal mit der 15 bis 20fachen Wassermenge ausgekocht; die durch Flanell filtrirten Lösungen werden mit Bleioxydhydrat längere Zeit im Sieden erhalten, welches den Farbstoff aufnimmt; durch Behandlung des Bleiniederschlages mit verdünnter Schwefelsäure trennt man die Farbstoffe von dem Bleioxyd; das Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und Farbstoffen, die in Wasser schwer löslich sind, wird mit Wasser ausgewaschen und letztere durch Behandlung mit kochendem Alkohol aufgelöst. Die alkoholische Lösung wird darauf mit Zinkoxyd so lange geschüttelt, als dieses sich noch roth färbt, und zuletzt einige Zeit gekocht. Das Zinkoxyd verbindet sich hierbei mit einem Theil der Farbstoffe, wozu die Lizarinsäure gehört, zu einer unlöslichen Verbindung, welche mit Weingeist gewaschen, und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird. Die abgeschiedenen Farbstoffe werden mit Aether behandelt, worin sich die Lizarinsäure nebst anderen Stoffen löst, von denen sie zum Theil durch abermaliges Fällen mit Zinkoxyd befreit wird. Dieser Zinkniederschlag enthält nun zwei Substanzen in Verbindung mit Zinkoxyd, von welchem letzteren sie durch verdünnte Schwefelsäure befreit werden. Die beiden Farbstoffe lassen sich durch Behandlung mit Alaunlösung von einander trennen; der eine derselben, die Lizarinsäure nämlich, löst sich zwar in der kochenden Alaunlösung auf, scheidet sich aber beim Erkalten wieder ab; der zweite, die Oxylizarinsäure von Debus, bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Das beim Erkalten der Alaunlösung abgeschiedene gelbe Pulver wird zur Befreiung von Thonerde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, und zuletzt in kochendem Weingeist gelöst. Die daraus beim langsamen Verdunsten krystallisirende Lizarinsäure kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren in langen prachtvoll gelblichrothen Nadeln erhalten werden.

Higgin[1]) hat seine Beobachtungen über die Farbstoffe des Krapps gleichfalls veröffentlicht; sein Alizarin enthält indessen noch beträchtliche Mengen eines anderen Stoffes (Purpurin) beigemengt, der durch Löslichkeit in Alaunlösung von Alizarin verschieden ist; er erwähnt noch als charakteristisch für diese Farbstoffe die Unlöslichkeit derselben in concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Kali, selbst beim Sieden.

[1]) Phil. Mag. Vol. XXXIII. p. 282.

Verhalten des ersten Krappfarbstoffs.	Alizarin von Robiquet und Colin.	Alizarin von Schunck.	Lizarinsäure von Debus.	Krapproth von Runge.	Rother Farbstoff von Persoz und Gaultier de Claubry.
Physikalische Eigenschaften.	Aus Aether krystallisirt: musivgoldähnliche Blättchen; sublimirt ohne (oder mit) Hinterlassung von Kohle in langen Nadeln, gefärbt wie chromsaures Blei.	Aus Alkohol krystallisirt: bräunlich gelbe Prismen, werden bei 100° roth wie chromsaures Blei, sublimiren mit Hinterlassung von Kohle in hellorangenen Nadeln.	Aus Alkohol krystallisirt: morgenrothe Nadeln, sublimirt in rothgelben Nadeln.	Aus Aether krystallisirt: bräunlichgelbes krystallinisches Pulver, sublimirt das erstemal unter Hinterlassung von Kohle (später vollständig) in orangefarbenen Nadeln.	Brüchige Masse; hinterlässt beim Erhitzen viel Kohle und giebt wenig Sublimat; krystallisirt aus ätherischer Lösung.
Verhalten gegen Wasser.	Unlöslich in der Kälte mit rosenrother Farbe beim Kochen.	Löslich mit gelber Farbe in kochendem, beim Erkalten krystallisiren gelbe Flocken.	Leichter in kochendem als in kaltem löslich.	Mit dunkelgelber Farbe in kochendem löslich; beim Erkalten scheiden sich orangegelbe Flocken ab.	Leichter in der Wärme als in der Kälte löslich.
Verhalten gegen Alkohol.	Mit rother Farbe löslich.	Leicht löslich mit gelber Farbe.	Leicht löslich.	Mit röthlichgelber Farbe löslich.	Mit tiefrother Farbe löslich.
Verhalten gegen Aether.	Leicht löslich mit gelber Farbe.	Löslich mit gelber Farbe.	Leicht löslich.	Mit röthlichgelber Farbe löslich.	Leichter löslich als in Alkohol.
Verhalten gegen Alkalien u. Erden.	Veilchenfarbene Lösung, welche mit Kalk- und Barytwasser schön blaue Niederschläge giebt.	Prächtig purpurfarbige Lösung, welche mit Kalk- u. Barytsalzen purpurne Niederschläge giebt.	Rothe oder violette Lösungen, geben mit den meisten Metalllösungen gefärbte Niederschläge.	Löslich in Kali mit veilchenblauer Farbe, in Ammoniak mit purpurrother; mit Kalkwasser blaugefärbter Lack.	Schön rothe Lösungen, kohlensaure Alkalien geben orangerothe Lösungen.
Verhalten gegen Alaunlösung.	Kaum löslich beim Kochen.	Rothschillernde Flüssigkeit beim Kochen, fast unlöslich in der Kälte.	Schwer löslich in der Siedhitze.	Unlöslich in concentrirter Lösung.	Nicht merklich löslich.
Verhalten gegen concentrir. Schwefelsäure.	Vollständige Lösung; Wasser scheidet daraus hellgelbe Flocken ab, unverändert in den Eigenschaften.	Blutrothe Lösung, welche beim Erwärmen sich nicht verändert; Wasser fällt tief orangene Flocken.	Blutrothe Lösung, durch Wasser unverändert gefällt.	—	Ohne Veränderung löslich, besonders beim Erwärmen.
Verhalten gegen mit Thonerde gebeiztes Zeug.	Färbt genau wie Krapp.	Färbt wie Krapp nur schöner.	—	Dunkelrothe Farbe ohne Feuer.	Ziegelroth, ohne Glanz aber solid.

Wie man aus der vorstehenden Tabelle ersieht, kommen die Eigenschaften des einen aus dem Krapp zu erhaltenden rothen Farbstoffs, in dem Zustande, wie dieser von verschiedenen Forschern dargestellt ist, einander ziemlich nahe. Es ist leicht, sich die Abweichungen zu erklären. Was zuerst die Farbe betrifft, so ist zu bemerken, dass das Alizarin mit Krystallwasser bräunlich-gelb, das wasserfreie dagegen röthlich-gelb, je nach der Dicke der Krystalle mit mehr oder weniger rothem Glanz gefärbt ist. Eine Vergleichung der von Debus dargestellten Lizarinsäure und des Alizarins, welches Schunck selbst bereitet hatte, ergab keinen Unterschied, ebenso zeigte sich das von Robiquet und das von Schunck dargestellte sublimirte Alizarin im Aeufseren durchaus übereinstimmend (Strecker). Die wässerige und alkoholische Alizarinlösung wird von Robiquet als roth gefärbt angeführt; diese Färbung rührt nur von der Gegenwart einer geringen Menge Alkali (Ammoniak, Kalk) her; reines Alizarin löst sich in kochendem Wasser mit dunkelgelber Farbe, welche aber beim Filtriren durch kalkhaltiges Papier in roth übergeht. Eine Vergleichung der Reactionen reiner Präparate, von Robiquet, Schunck und Debus dargestellt, zeigte die völlige Uebereinstimmung dieser Stoffe (Strecker). Sie wurden von Wasser nur schwierig benetzt und schwammen daher auf der Oberfläche, beim Sieden lösten sie sich und beim Erkalten wurde ein Theil in der Form gelber Flocken abgeschieden. Kalilauge löst den Stoff leicht auf; die ziemlich concentrirte Lösung erscheint in durchfallendem Lichte purpurn, in reflectirtem Licht fast rein blau gefärbt; hält man daher eine solche Lösung gegen das Licht, so erscheint die Oberfläche blau und das Innere purpurn gefärbt. Beim Verdünnen mit viel Wasser erscheint dagegen die ganze Lösung gleichmäfsig violett gefärbt. Auch in Ammoniak und kohlensaurem Natron lösen sich die Stoffe auf, aber diese Lösungen besitzen eine der Orseille ähnliche Farbe, ohne blauen Ton auf der Oberfläche. Die ammoniakalische Lösung giebt, mit Kalk- und Barytlösung versetzt, einen fast rein blauen Niederschlag, während die Lösung vollständig entfärbt wird. Durch essigsaures Bleioxyd wird eine alkoholische Alizarinlösung in violett-purpurnen Flocken gefällt.

Das Alizarin ist von Robiquet, Schiel, Schunck und Debus analysirt worden; die beiden ersten Chemiker haben je eine Verbrennung davon angestellt, die weder unter sich, noch mit den Resultaten der beiden letzten Chemiker genau übereinstimmen, welche eine hinlängliche Anzahl genau übereinstimmender Analysen veröffentlicht haben. Schunck hat aus seinen Analysen die Formel $C_{14}H_5O_4$ für das getrocknete oder sublimirte Alizarin, und $C_{14}H_5O_4 + 3$ aq. für das krystallisirte hergeleitet, während Debus seine Zahlen durch die Formel $C_{30}H_{10}O_9$ darstellt. Am wahrscheinlichsten erscheint dagegen die Formel $C_{20}H_6O_6$, zu welcher Strecker durch Feststellung der Formel eines Zersetzungsproducts des Alizarins gelangt ist. Die procentische Zusammensetzung des wasserfreien Alizarins ist nämlich nach dem Versuch und der Theorie:

		Mittel der Analysen von		
	berechnet.	Schunck.	Debus.	Robiquet.
20 Aeq. Kohlenstoff	68,96	69,1	68,97	69,72
6 » Wasserstoff	3,45	4,0	3,79	3,74
6 » Sauerstoff	27,59	26,9	27,24	26,54
	100,00	100,0	100,00	100,00

Das aus Alkohol in bräunlich-gelben Blättchen krystallisirte Alizarin enthält 18,3 Proc. Krystallwasser (4 Atome nach obiger Formel verlangen 17,1 Proc.), und besitzt nach den Analysen von Schunck folgende Zusammensetzung:

		berechnet:	Mittel der Analysen.
20 Aeq.	Kohlenstoff	57,14	57,0
10 »	Wasserstoff	4,76	5,0
10 »	Sauerstoff	38,10	38,0
		100,00	100,0

Die von Schunck und Debus analysirten Bleisalze waren basische Salze mit verschiedenem Gehalt an Basis. Den analytischen Resultaten von Schunck, kommt die Formel: $3 PbO . 2 (C_{20} H_5 O_5)$, denen von Debus der Ausdruck $4 PbO . 3 (C_{20} H_5 O_5)$ ziemlich nahe.

Die bei der Zersetzung des Alizarins durch Salpetersäure auftretende Säure, welche von Schunck Alizarinsäure (siehe d. Art. im Supplement) genannt wurde, ist von Laurent und Gerhardt[1]) nach Schunck's Angaben als Phtalsäure erkannt worden. Bei der Behandlung von Krapp mit Salpetersäure erhielten diese Chemiker eine Säure, welche in ihren Eigenschaften mit der Phtalsäure übereinkam. Die Identität der Alizarinsäure von Schunck und der Phtalsäure wurde durch Analysen des Silbersalzes der aus Krapp dargestellten Säure von Wolff und Strecker bestätigt. Die Zersetzung des Alizarins durch Salpetersäure lässt sich hiernach durch folgende Gleichung darstellen:

$$\underbrace{C_{20} H_6 O_6}_{\text{Alizarin.}} + 2 HO + O_8 = \underbrace{2 (HO . C_8 H_2 O_3)}_{\text{Phtalsäure.}} + \underbrace{2 (HO . C_2 O_3)}_{\text{Oxalsäure.}}$$

Durch die neue Formel des Alizarins tritt dasselbe in eine merkwürdige Beziehung zu einem von Laurent aus Naphtalin dargestellten Product, welches den Namen Chlornaphtalinsäure erhalten hat. Die Formel dieser Säure ist nämlich: $C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl \end{matrix} \right\} O_6$; sie lässt sich hiernach als gechlortes Alizarin betrachten, eine Annahme, welche durch die Aehnlichkeit der Eigenschaften beider Substanzen und die Uebereinstimmung der Zersetzungsproducte grofse Wahrscheinlichkeit erhält. Versuche, in der Chlornaphtalinsäure durch die bekannten Methoden das eine Aequivalent Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, haben nicht das gewünschte Resultat gegeben, indem entweder das Chlor in der Verbindung blieb, oder, im Falle es gelang, dasselbe abzuscheiden, eine weitere und vollständige Zersetzung eintrat.

Es wäre noch zu versuchen, ob durch Behandlung des Alizarins mit Chlor dieses in Chlornaphtalinsäure verwandelt werden kann.

Purpurin.

Neben dem Alizarin haben verschiedene Forscher in dem Krapp noch einen zweiten rothen Farbstoff unterschieden, und die Eigenschaften desselben ziemlich übereinstimmend beschrieben. Dieser Stoff hat folgende Namen erhalten: Purpurin von Robiquet und Colin; Krapppurpur von Runge; *matière colorante rose* von Persoz und Gaultier de Claubry; Oxylizarinsäure von Debus.

[1]) In deren Compt. rend. 1849.

Dieser zweite rothe Krappfarbstoff ist hauptsächlich charakterisirt und unterschieden von dem Alizarin durch seine Löslichkeit in Alaunlösung und durch die rothe, nicht violette Farbe seiner Lösung in Kali. Die verschiedenen Vorschriften zur Darstellung desselben sind folgende: Robiquet und Colin [1]) kochen den mit Wasser ausgewaschenen Krapp mit Alaunlösung aus, worin sich das Purpurin löst; es wird darauf durch Zusatz von Schwefelsäure wieder gefällt, ausgewaschen und in Aether gelöst, woraus es nach dem Einmengen krystallisirt. Nach diesem Verfahren muss ein mit Alizarin noch verunreinigtes Purpurin erhalten werden. Runge fällt die mit Krapp gekochte Alaunlösung, woraus das Alizarin beim Stehen sich ausgeschieden hat (s. S. 594) mit verdünnter Schwefelsäure, kocht den gelbrothen Niederschlag wiederholt mit Wasser aus, dem später etwas Salzsäure zugesetzt wird, und löst ihn endlich nach dem Trocknen in kochendem 85—90procentigem Weingeist auf. Man erhält eine dunkelrothe Lösung, die bis zur Salzhaut abgedampft, beim Erkalten krystallinische Körner abscheidet, welche durch wiederholte Krystallisationen aus kochendem Alkohol gereinigt, endlich noch in Aether aufgelöst und beim Verdunsten wieder in Krystallen erhalten werden. Gaultier de Claubry und Persoz kochen den mit kohlensaurem Natron erschöpften Krapp mit Alaunlösung aus, und fällen die kirschrothe Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Es entsteht ein rother Niederschlag, welcher in Alkohol aufgelöst und durch Abdampfen wieder erhalten wird. Der hierdurch gewonnene Farbstoff besteht wesentlich aus Purpurin. Debus hat diesen Körper wohl am reinsten dargestellt und mit dem Namen Oxylizarinsäure bezeichnet, wodurch er eine Beziehung zum Alizarin, welche ihm die Analyse anzudeuten schien, hervorheben wollte. — Die Alaunlösungen, aus welchen sich die Lizarinsäure beim Erkalten ausgeschieden hat (s. S. 595), werden mit etwas Schwefelsäure versetzt, und der nach 12—14stündigem Stehen abgeschiedene Niederschlag mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, wodurch er von Thonerde befreit wird. Man wäscht ihn mit Wasser aus und löst ihn in der 150—200fachen Menge von Weingeist unter Erwärmung auf; beim Erkalten krystallisirt der gelöste Farbstoff in 2—3 Linien langen Nadeln, welche zur Befreiung von Alizarin wiederholt aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden müssen. Schiel hat diesen Farbstoff nach dem Verfahren von Runge dargestellt; Schunck konnte denselben nach der von ihm befolgten Methode nicht erhalten, indem derselbe dabei von dem Alizarin getrennt, aber zerstört wird. Higgin endlich hat diesen Stoff mit dem Alizarin vermengt erhalten und nicht davon getrennt; daher seine Angabe, Alizarin löse sich beim Kochen in Alaunflüssigkeit. Wir haben für diesen Stoff den von dem ersten Entdecker ihm beigelegten Namen Purpurin beibehalten.

[1]) Annal. de Chimie et de Phys. [2] T. LXIII. p. 306.

Eigenschaften		
des Purpurins von Robiquet und Colin.	des Krapppurpurs von Runge.	der Oxylizarinsäure von Debus.
Seidenglänzende Schüppchen von ponceaurother Farbe.	Orangenfarbene krystallinische Körner. (Kirschrothes Pulver. Schiel.)	Zwei bis drei Linien lange rothe Nadeln.
Verhalten gegen Wasser.		
Leichter löslich als Alizarin und mit weinrother Farbe.	Beim Kochen mit dunkler Rosafarbe löslich; beim Erkalten scheidet sich nichts ab.	Leichter in der Wärme als in der Kälte mit rother Farbe löslich.
Verhalten gegen Alkalien.		
In Ammoniak löst es sich leicht zu einer johannisbeerrothen Flüssigkeit; ebenso in Kali.	Löst sich in Kali mit kirschrother Farbe; mit Ammoniak entsteht eine prächtig hochrothe Flüssigkeit.	Löst sich in den Alkalien mit schön hochrother Farbe, die keine Spur von violett zeigt.
Verhalten gegen Kalk und Baryt.		
Kalk-, Baryt- und Strontianwasser fällen die ammoniakalische Lösung in rothen Flocken.	Kalkhaltiges Wasser giebt einen dunkelrothen Lack.	Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium u. Chlorbarium purpurrothe Flocken, ohne blauen Ton.
Verhalten gegen Schwefelsäure.		
In concentrirter Säure mit rother Farbe löslich; Wasser fällt daraus tief gelbe Flocken, welche unverändertes Purpurin sind.	Verdünnte Säuren lösen es beim Kochen mit gelber Farbe; beim Erkalten scheiden sich orangefarbene Flocken ab.	Rauchende Schwefelsäure löst sie ohne Veränderung; selbst beim Erwärmen tritt erst bei 200° Zersetzung und Schwärzung ein.
Verhalten gegen Alaunlösung.		
In kochender Alaunlösung mit schön rother Farbe in ziemlich grofser Menge löslich.	Löslich mit schön dunkler Rosafarbe	Löslich beim Kochen mit rother Farbe, welche in reflectirtem Lichte einen orangenen Ton besitzt.
Verhalten gegen Alkohol und Aether.		
Löslich.	Löslich mit orangener Farbe.	Leicht löslich in der Wärme; krystallisirt leicht beim Erkalten.
Verhalten beim Erwärmen.		
Schmilzt, erstarrt beim Erkalten krystallinisch; sublimirt bei stärkerer Hitze in rothen Nadeln, schwieriger als Alizarin.	Schmilzt zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, aus welcher sich rothe Dämpfe erheben, die sich als rother Anflug absetzen; beim jedesmaligen Sublimiren bleibt ein Rückstand von Kohle.	Schmilzt, erstarrt krystallinisch; sublimirt bei starkem Erhitzen unter Hinterlassung von Kohle; je nach der Ausführung der Operation bildet das Sublimat kleinere oder gröfsere Kryställchen.

Die im Vorhergehenden mitgetheilten Eigenschaften der Oxylizarinsäure hat zum Theil auch Strecker an dem von Debus dargestellten Präparat beobachtet.

Schiel hat bei dem nach der Methode von Runge dargestellten Purpurin wesentlich dieselben Eigenschaften gefunden. Seine Angabe, dass der sublimirte Krapppurpur in Alkalien mit violetter Farbe löslich sey, scheint eine Verunreinigung von Alizarin anzuzeigen, welches beim Erhitzen zuerst sublimirt. Strecker hat wiederholt reine Oxylizarinsäure sublimirt, ohne dass ihre Lösung in Kali einen violetten Schein annahm.

Das Purpurin ist von Schiel und von Debus analysirt worden; ihre Resultate stimmen nicht überein, wir theilen hier nur die letzteren mit, welche jedenfalls die zuverlässigeren sind. Debus fand die Zusammensetzung des bei 120° getrockneten Purpurins:

	Berechnet.	Gefunden.		
15 Aeq. Kohlenstoff	66,67	66,23	66,38	66,59
5 » Wasserstoff	3,70	3,73	3,87	3,87
5 » Sauerstoff	29,63	30,04	29,75	29,54
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Formel $C_{15}H_5O_5$, welche Debus aufgestellt hat, stützt sich nur auf eine Analyse der Bleiverbindung, deren Resultate sich annähernd durch $PbO\,.\,C_{15}H_4O_4$ darstellen lassen. Bei der grofsen Neigung derartiger, schwach saurer Verbindungen, sich in verschiedenen Verhältnissen mit Basen zu verbinden, lässt sich dieser Atomgewichtsbestimmung kein grofses Vertrauen schenken. Die Elementaranalyse ergiebt übrigens, dass das Aequivalentverhältniss des Purpurins C_3HO ist; wahrscheinlicher als obige Formel erscheint $C_{18}H_6O_6$; weitere Versuche werden über die Richtigkeit der einen oder andern Formel entscheiden.

Aus den angeführten Untersuchungen ergiebt sich das Resultat, dass der Krapp zwei wesentlich verschiedene rothe Farbstoffe enthält. Ob bei der Krappfärberei beide Farbstoffe eine Rolle spielen, oder nur einer derselben, und welche Wirkung jedem einzelnen zukommt, über diese Fragen sind die Ansichten sehr getheilt. Robiquet und Colin, so wie später Schunck, haben gefunden, dass Alizarin für sich im Stande ist, alle Farbennüancen hervorzubringen, welche man durch Krapp erhalten kann; andererseits hat Runge gezeigt, dass das Purpurin gebeiztem Zeug schöne und dauerhafte Farben mittheilt, eine Beobachtung, welche auch Strecker vollkommen bestätigt gefunden hat. Dass die grofse Mannigfaltigkeit der Farben, welche man mittelst Krapp erzeugen kann, nur durch die Verschiedenheit der Beizen und nicht des Farbstoffs bedingt ist, hat G. Schwartz[1]) gezeigt, indem er türkischroth gefärbtes Garn mit Schwefelsäure und Alkohol behandelte, hierdurch den Farbstoff löste und durch Sättigen mit Ammoniak die Schwefelsäure entfernte. Der Alkohol wurde durch Kochen von überschüssigem Ammoniak befreit, mit Wasser vermengt und nun verschieden gebeiztes Zeug eingebracht. Auf diese Weise erzeugte Schwartz aus türkischrothem Garn violette Farben, aus violettem rosenrothe, und aus rosenrothem Garn violette oder rothe Farben. Runge giebt an, dass das Alizarin in weingeistiger Lösung ungebeiztem Zeug eine rostgelbe

[1]) Bulletin de la Société industrielle de Mulhausen, T. X., p. 329.

Farbe mittheile, welche durch Aufdrucken von ätzenden Alkalien, besonders durch Baryt schön lilafarbige Muster liefere, die aber keinen Bestand haben. Dem mit Thonbeize gebeizten Kattun ertheile das Alizarin eine dunkelrothe Farbe, ohne Feuer und Schönheit, welche indessen bei Kleienzusatz bedeutend dunkler und röther werde. Ein Zusatz von Kreide sey von auffallend vortheilhafter Wirkung, im Falle nicht zu viel davon angewendet werde. Robiquet und Schunck behaupten dagegen übereinstimmend, dass das reine Alizarin gebeiztes Zeug so schön wie Krapp färbe, dass aber ein Zusatz von Kalk oder Kreide sehr nachtheilig wirke, ja selbst jede Färbung verhindere.

Mit Zinn-, Blei- und Kupferbeizen giebt das Alizarin nach Runge nur unansehnliche Farben, nämlich gelbröthliche, rothbräunliche und violettbräunliche, mit Eisenbeize dagegen ein schönes Lilaviolett.

Seife soll nach Runge das mit Alizarin ohne Kreidezusatz gefärbte Zeug bedeutend angreifen, das bei Gegenwart von Kreide gefärbte dagegen gar nicht verändern. Kohlensaures Natron wirke dagegen in allen Fällen vortheilhaft und Kleie sey ohne alle Wirkung.

Das Purpurin ertheilt nach Runge ungebeiztem Kattun eine Rosafarbe, welche durch Alkalien geröthet wird; mit Thonerde gebeiztes Zeug erhält je nach der Menge des Farbstoffs eine vom satten Hochroth bis zum dunklen Braunroth gehende Farbe. Ein Zusatz von Kleie beim Ausfärben macht die Farbe heller und scharlachähnlicher, viel Kleie schadet aber. Zusatz von Kreide ist entschieden schädlich, und selbst im Stande die Färbung vollständig zu verhindern. Nach Runge's Angabe soll das Purpurin das Behufs der Türkischrothfärbung geölte und gebeizte Zeug nicht wirklich türkischroth färben, und die Nüance zu viel Bläuliches haben. Strecker hat dagegen gefunden, dass reines, von Alizarin vollkommen freies Purpurin geöltem und gebeiztem Garn eine schöne hochrothe Farbe, ohne jedes Aviviren mittheilt, welche bei der Behandlung mit Seife sich durchaus nicht ändert. Mit Zinnbeize giebt das Purpurin nach Runge Rosa, mit Bleibeize Ponceau, mit Kupferbeize Rothbraun und mit Eisenbeize Violett. Durch Seife, kohlensaures Natron und Kleie wird das mit Purpurin erzeugte Roth nicht wesentlich geändert, auch im Lichte wird die Farbe nicht merklich angegriffen.

Es sind mehrere Eigenschaften der rothen Krappfarbstoffe bekannt, von welchen man nicht näher weifs, ob sie dem Alizarin, Purpurin oder beiden zugleich zukommen. Sie besitzen z. B. grofse Verwandtschaft zu Thierstoffen und werden von Eiweifslösung aufgenommen; beim Coaguliren des Albumins durch Erhitzen wird sämmtlicher Farbstoff gefällt. Auch phosphorsaurer Kalk, welcher in einer farbstoffhaltigen Eiweifslösung niedergeschlagen wird, entzieht der Lösung den Farbstoff. Die Verwandtschaft des phosphorsauren Kalks zu diesen Farbstoffen erklärt die häufig wiederholte Beobachtung, dass Thiere, deren Nahrung mit Krapp vermischt ist, rothgefärbte Knochen haben, dass ihr Harn mit Ammoniak einen rothen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk giebt, und dass bei Kühen die Milch roth gefärbt ist. Die rothe Farbe der Knochen solcher Thiere verschwindet wieder, wenn sie längere Zeit keinen Krapp fressen. Dass die rothen Krappfarbstoffe durch Gährung nicht zersetzt werden, hat zuerst Zenneck beobachtet und zur Befreiung des Krapps von Zucker benutzt. Strecker hat aus Krapp, welcher einige Monate lang mit Hefe und Wasser in einem lose verschlossenen Gefäfse aufbewahrt war, eine reichliche Menge von Purpurin aber kein

Alizarin erhalten, möglich, dass hierbei das Alizarin in Purpurin übergegangen ist.

Aufser den beiden im Vorhergehenden beschriebenen Farbstoffen des Krapps, welche in der Krappfärberei die wichtigste Rolle spielen, sind von verschiedenen Forschern mehrere andere Stoffe aus Krapp dargestellt, und mit abweichenden Namen bezeichnet worden. Alle haben in Uebereinstimmung namentlich einen orangenen oder gelben Farbstoff beobachtet, welcher besonders von Schunck genauer untersucht ist, weshalb wir für denselben den von Schunck vorgeschlagenen Namen Rubiacin beibehalten.

Rubiacin.

Krapporange von Runge. Formel: $C_{31}H_9O_{10}$ (Schunck). Nach Runge's Vorschrift bereitet man sich zur Darstellung des Rubiacins einen kalten Aufguss der unzerkleinerten Alizari bei 15° C., durch Uebergiefsen der mit reinem Wasser abgespülten Wurzeln, mit der achtfachen Menge Wassers und 16 stündige Digestion. Der braune Auszug wird durch Mousselin geseiht, darauf frisches Wasser auf den Krapp gebracht, dieses nach einiger Zeit abgegossen und mit dem ersten Auszug vermischt. Nach 4 — 6 stündigem Stehen hat sich das Rubiacin aus der Lösung abgeschieden; es wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und in kochendem Weingeist gelöst, woraus es beim Erkalten krystallisirt, gewöhnlich mit geringen Mengen der rothen Krappfarbstoffe vermengt Um es hiervon zu befreien, wäscht man es so lange mit kaltem Weingeist ab, bis eine Probe sich in Schwefelsäurehydrat mit rein gelber Farbe löst; noch leichter wird eine Beimengung der rothen Farbstoffe durch Zinnbeizkattun erkannt, welcher von reinem Rubiacin nankingartig, ohne Beimengung von Roth gefärbt wird.

Auch Schunck erhielt nach diesem Verfahren Rubiacin aus manchen Krappsorten; in anderen Fällen gelang es ihm nicht, hierbei irgend ansehnliche Mengen davon zu gewinnen. Zur Darstellung des Rubiacins schreibt Schunck folgendes Verfahren vor: Grob zerriebene Krappwurzel wird mehrere Stunden mit Wasser gekocht (auf 1 Pfund Krapp 16 Quart Wasser), die Flüssigkeit durch Leinwand geseiht und mit Säure versetzt, bis sie eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Der braune Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und noch feucht mit siedendem Alkohol behandelt. Die abfiltrirte alkoholische Lösung versetzt man mit frisch gefälltem Thonerdehydrat, welches die rothen Farbstoffe, so wie das Rubiacin bindet; der Thonerdelack wird mit Alkohol ausgewaschen und in eine starke, kochende Lösung von kohlensaurem Natron eingetragen. Das kohlensaure Natron zersetzt die Thonerdeverbindung des Rubiacins und löst aufserdem noch mehrere andere Stoffe, wie Rubian und Harze auf, welche sämmtlich durch Salzsäure aus der Lösung gefällt werden. Der braune Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen; so lange noch Säure vorhanden ist, läuft das Wasser farblos ab, später färbt sich dasselbe, dadurch dass Rubian sich löst, welches durch Abdampfen der Lösung erhalten werden kann. Der mit Wasser vollständig ausgewaschene Rückstand giebt an Eisenchlorid oder salpetersaures Eisenoxyd, womit man ihn kocht, Rubiacin und einen harzartigen Körper (Alphaharz von Schunck) ab, wobei zugleich ein Theil des Rubiacins oxydirt und in Rubiacinsäure verwan-

delt wird. Ein anderes Harz (Betaharz von Schunck) bleibt hierbei in Verbindung mit Eisenoxyd ungelöst. Filtrirt man nach längerem Kochen ab, und versetzt die Lösung mit Salzsäure, so fällt ein hellgelber Niederschlag, ein Gemenge von Rubiacin, Rubiacinsäure und Alphaharz, welches wieder mit Wasser ausgewaschen und endlich noch feucht mit kochendem Alkohol behandelt wird, worin Rubian und Alphaharz sich lösen, während Rubiacinsäure ungelöst bleibt. Die heifs abfiltrirte Lösung scheidet beim Erkalten ein citrongelbes Pulver von Rubiacin ab, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Die auf dem Filter zurückgebliebene Rubiacinsäure wird so lange mit kochendem Alkohol behandelt, als sich dieser noch stark gelb färbt, hierauf mit einer Lösung von kohlensaurem Kali gekocht, worin sie sich mit blutrother Farbe löst und beim Erkalten in Verbindung mit Kali auskrystallisirt. Die Rubiacinsäure lässt sich durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff wieder in Rubiacin zurückverwandeln. Zu diesem Zwecke versetzt man die Lösung von rubiacinsaurem Kali mit etwas überschüssigem Kali, leitet einige Zeit Schwefelwasserstoff ein und fällt endlich durch Zusatz von Chlorbarium einen purpurnen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Rubiacin und Baryt darstellt. Salzsäure scheidet hieraus Rubiacin ab, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird.

Higgin[1]) empfiehlt zur Darstellung des Rubiacins, Krapp auf einem Spitzbeutel mit kochendem Wasser auszulaugen, die Lösung durch Schwefelsäure zu fällen und den ausgewaschenen Niederschlag mit seinem gleichen Gewicht an Kalkhydrat zu kochen. Die rothen Farbstoffe gehen hierbei unlösliche Verbindungen mit Kalk ein, während das Rubiacin in Lösung erhalten und durch Zusatz von Schwefelsäure wieder gefällt wird. Der Niederschlag wird ausgewaschen, in kochendem Alkohol gelöst und nach dem Einmengen durch Zusatz von Wasser gefällt.

Das Rubiacin stellt prächtig krystallirte Tafeln und Nadeln von grofsem Glanze dar, die mit Jodblei Aehnlichkeit haben, aber einen etwas grünen Stich besitzen (Schunck). Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es unzersetzt, gewöhnlich bleibt ein geringer kohliger Rückstand. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, etwas leichter in kochendem Wasser, welches hierbei eine gelbe Farbe annimmt. Aether löst Rubiacin leicht auf und hinterlässt es beim Verdunsten als krystallinisches Pulver. Kochender Alkohol löst es leicht mit gelber Farbe und beim Erkalten scheidet sich ein Theil davon ab. In concentrirter Schwefelsäure ist Rubiacin gleichfalls mit gelber Farbe löslich; die Lösung lässt sich ohne Schwärzung erhitzen (Schunck), nach längerer Zeit tritt indessen in der Wärme Zersetzung ein (Higgin). Durch Wasser wird es aus dieser Lösung gefällt. Kohlensaures Kali löst Rubiacin beim Kochen mit blutrother Farbe, kaustisches Alkali mit schöner Purpurfarbe, die aber einen mehr rothen Ton haben, als die Lösungen von Alizarin.

Die Lösung in Ammoniak giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium schmutzig rothe Niederschläge (Schunck); die Verbindung von Rubiacin mit Kalk ist ziemlich leicht löslich (Higgin). Es löst sich in kochender Alaunlösung mit hell orangegelber Farbe auf, ohne dass

[1]) Phil. Magaz. Vol. 33, p. 284.

beim Erkalten sich etwas abscheidet; Säuren fällen es aus dieser Lösung. Bringt man zu einer Lösung von Rubiacin in Alkohol Thonerdehydrat, so nimmt letzteres eine orangene Farbe an und die Lösung wird frei von Rubiacin; der Thonerdeniederschlag wird leicht von kaustischem Kali mit Purpurfarbe gelöst, wodurch es sich von Alizarin trennen lässt. Die alkoholische Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen dunkelrothen Niederschlag. Verdünnte Salpetersäure hat auch beim Kochen keine Einwirkung auf Rubiacin, concentrirte zerstört es unter Entwickelung rother Dämpfe. Durch Kochen mit Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd wird es in Rubiacinsäure verwandelt. Mit Thonerde gebeiztes Zeug wird von Rubiacin gelb gefärbt; Zusatz von Kleie oder viel Kreide verhindert jede Färbung (Runge). Nach Schunck's Angabe färbt Rubiacin gebeiztes Zeug nur sehr unbedeutend, nach Higgin gar nicht.

Rubiacinsäure, Zersetzungsproduct des Rubiacins. Formel: $HO . C_{31} H_7 O_{15}$.

Die Bildung dieser Säure aus Rubiacin ist im Vorhergehenden erwähnt worden. Um sie für sich darzustellen, wird eine Auflösung des reinen Kalisalzes in kochendem Wasser mit Salzsäure versetzt, worauf die Rubiacinsäure sogleich als citrongelbes Pulver niederfällt. Kochendes Wasser löst nur sehr wenig von der Säure auf; auch in kochendem Alkohol ist sie nur wenig löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie und entwickelt Dämpfe, die sich zu einem Oel verdichten, das zwar fest, aber nicht krystallinisch wird. Concentrirte Schwefelsäure löst Rubiacinsäure ohne Zersetzung mit gelber Farbe; beim Kochen tritt unter Bräunung Zersetzung ein; auf Zusatz von Wasser entsteht alsdann keine Fällung. Auch von concentrirter Salpetersäure wird die Rubiacinsäure zersetzt. In Eisenchlorid löst sie sich mit brauner Farbe und wird durch Säuren wieder daraus gefällt. Schwefelwasserstoff führt die in Alkalien gelöste Rubiacinsäure wieder in Rubiacin zurück. Gebeiztes Zeug wird von Rubiacinsäure nur wenig gefärbt.

Das rubiacinsaure Kali krystallisirt aus der wässerigen Lösung in Nadeln von hell ziegelrother Farbe. Es ist auch in Alkohol löslich; die Lösungen besitzen eine blutrothe Farbe. Beim Erhitzen verbrennt das rubiacinsaure Kali plötzlich mit schwacher Explosion. Concentrirte Kalilauge färbt die Lösung dieses Salzes purpurroth. Chlorcalcium giebt einen orangefarbenen, Chlorbarium einen gelben Niederschlag; mit Alaun entsteht ein gelber, mit Eisenoxydul ein grünlichgrauer, mit Bleizucker ein rother, mit schwefelsaurem Kupferoxyd ein dunkelrother, mit salpetersaurem Silberoxyd ein gelber Niederschlag, der beim Kochen sich nicht ändert; mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und mit Quecksilberchlorid ein gelber Niederschlag, mit Zinnchlorür ein schmutzig gelber, mit Zinnchlorid ein hellgelber, mit Goldchlorid ein gelber Niederschlag, der sich in Kalilauge mit Purpurfarbe löst.

Die Zusammensetzung der Rubiacinsäure und des Kalisalzes ist nach Schunck:

	Rubiacinsäure. Berechnet.	Rubiacinsäure. Mittel d. Vers.	Aeq.	Rubiacinsaures Kali. Berechnet.	Rubiacinsaures Kali. Mittel d. Vers.
31 Aeq. Kohlenstoff	57,76	57,29	31	51,63	51,66
8 » Wasserstoff	2,48	2,47	7	1,94	2,42
16 » Sauerstoff	39,76	40,24	15	33,31	32,78
— » Kali	—	—	1	13,12	13,14
	100,00	100,00		100,00	100,00

Dieser Formel zufolge verliert Rubiacin bei der Verwandlung in Rubiacinsäure 1 Aeq. Wasserstoff und nimmt 6 Aeq. Sauerstoff auf.

Alizarin, Purpurin und Rubiacin besitzen gemeinsam die Eigenschaft, in Aether und Alkohol löslich, in kaltem Wasser schwer löslich, sublimirbar, und in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung löslich zu seyn. Neben ihnen kommt in dem Krapp noch ein gelb gefärbter Stoff vor, welcher leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, nicht sublimirbar ist und von concentrirter Schwefelsäure zerstört wird.

Diesen von Kuhlmann [1]) zuerst in reinerem Zustande dargestellten Körper bezeichnen wir mit dem Namen:

Xanthin.

Runge hat vermuthlich denselben Stoff unter dem Namen Krappgelb beschrieben; Schunck und Higgin bezeichnen mit dem Namen Xanthin einen von Kuhlmann dargestellten, in vielen Eigenschaften übereinstimmenden Stoff.

Kuhlmann behandelt zur Darstellung des Xanthins den Krapp mit kochendem Alkohol, engt die Lösung ein und versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch ein orangegelber Niederschlag entsteht, während Xanthin gelöst bleibt. Durch essigsaures Bleioxyd wird nun die Schwefelsäure entfernt, die Lösung zur Trockne verdampft und mit Alkohol behandelt, worin sich das Xanthin löst und durch Abdampfen erhalten werden kann. Nach diesem Verfahren ist dasselbe indessen jedenfalls mit dem in dem Krapp enthaltenen Zucker und verschiedenen Salzen verunreinigt. Reiner wird es erhalten, wenn man den zur Trockne verdampften Krappauszug mit kaltem Wasser behandelt, durch Zusatz von essigsaurem Bleioxyd einige fremde Beimengungen fällt, und die filtrirte Lösung mit Barytwasser versetzt, wodurch ein Niederschlag von Xanthin-Bleioxyd entsteht, den man auswäscht und mit Schwefelsäure zersetzt. Die überschüssige Schwefelsäure entfernt man durch Barytwasser, dampft die Lösung zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit Alkohol, worin sich nur das Xanthin löst.

Runge stellt sein Krappgelb nach folgendem Verfahren dar: Holländischer Krapp, welcher diesen Stoff am reichlichsten enthält, wird mit der 16fachen Wassermenge angerührt, nach einiger Zeit abfiltrirt und mit Kalkwasser vermischt. Den rothen Niederschlag zersetzt man mit Essigsäure, kocht die Lösung zur Entfernung beigemengten Purpurins mit Wolle, die mit Alaun gebeizt ist, so lange, bis diese eine Eisenrostfarbe annimmt, worauf man die Flüssigkeit verdampft, den Rückstand in Alkohol löst und mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung fällt. Der scharlachrothe Niederschlag wird mit Weingeist ausgewaschen, in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Runge hat die Eigenschaften seines Krappgelbs nicht näher beschrieben; er erwähnt nur, dass er dem Thonbeizkattun eine blasse Nankingfarbe mittheile.

Higgin zieht den Krapp mit kochendem Wasser aus, fällt durch Schwefelsäure die in Wasser schwer löslichen Stoffe, neutralisirt hierauf mit kohlensaurem Natron und digerirt die Lösung bei 55° mit wenig Thonerdehydrat, wodurch Spuren von gelöstem Alizarin und Rubiacin entfernt werden. Durch Zusatz von Barytwasser wird Schwefelsäure und Phosphorsäure aus der Lösung gefällt und endlich das Xanthin

[1]) Bulletin de la Société industr. de Mulhausen. T. I, p. 182.

durch basisch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen. Den rothen, mit kaltem Wasser ausgewaschenen Niederschlag zersetzt man durch Schwefelwasserstoff, wobei das Xanthin von dem Schwefelblei zurückgehalten wird, so dass man durch Auswaschen mit kaltem Wasser alle fremden Stoffe entfernen kann. Durch Behandlung mit kochendem Wasser geht das Xanthin in Lösung über und bleibt beim Abdampfen desselben zurück. Der Rückstand wird dann nochmals in Alkohol gelöst und die klare Lösung verdampft.

Kuhlmann beschreibt das Xanthin als einen lebhaft orangegelben Extract, welcher in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether fast unlöslich ist. Durch Alkalien wird derselbe mehr roth, durch Säuren mehr gelb gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure fällt aus der wässerigen Lösung des Xanthins ein grünes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. Das Xanthin besitzt den Geruch des Krapps und einen süfsen zugleich bitteren Geschmack. Higgin hat an seinem Xanthin ziemlich mit dem Vorhergehenden übereinstimmende Eigenschaften beobachtet; das reine Xanthin soll indessen durchaus nicht süfs, sondern rein bitter schmecken. Als charakteristisch für Xanthin erwähnt er die Zersetzung beim Kochen desselben mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, wobei ein grünes, unlösliches Pulver sich niederschlage. Concentrirte Schwefelsäure löse dagegen das Xanthin mit orangegelber Farbe auf; beim Erwärmen erleide es eine Veränderung, indem es in einen dem Rubiacin ähnlichen Stoff verwandelt werde, und erst bei längerem Kochen werde die Lösung braun gefärbt. Durch basisch essigsaures Bleioxyd werde es fast vollständig gefällt; auch gebe die Lösung in Alkalien mit Alaun einen dunkelrothen Lack.

Das Xanthin färbt, nach Kuhlmann, gebeiztes Zeug lebhaft orangegelb; nach Higgin dagegen besitzt das reine Xanthin nur ein schwaches oder fast kein Färbungsvermögen.

Schunck hat das Xanthin nicht in annähernd reinem Zustande dargestellt, sondern vermengt mit verschiedenen Salzen und mit Zucker. Dagegen hat er einen von dem Xanthin verschiedenen Bitterstoff aus Krapp erhalten und mit dem Namen Rubian bezeichnet. Es ist im Vorhergehenden bei der Darstellung des Rubiacins nach Schunck erwähnt worden, dass beim Auswaschen des Gemenges von Rubiacin und Rubian mit kaltem Wasser, sobald die Säure entfernt ist, das Wasser gefärbt abläuft; es enthält nun Rubian und Pectinsäure gelöst, die durch Abdampfen erhalten und durch Behandlung mit kochendem Alkohol getrennt werden, worin das Rubian sich löst. Letzteres wird durch Abdampfen als ein amorpher, in dünnen Schichten gelber, in dickeren Massen dunkelbrauner Körper erhalten. Die wässerige Lösung ist gelb gefärbt und von bitterem Geschmack. Die concentrirte kochende Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Beim Erhitzen schmilzt es, bläht sich auf und verkohlt, wobei es eine geringe Menge eines gelben, dem Rubiacin ähnlichen, krystallinischen Sublimats liefert. In concentrirter Schwefelsäure ist das Rubian mit rother Farbe löslich, beim Erhitzen tritt Schwärzung ein. Durch Salpetersäure wird es zersetzt. Alle Säuren fällen das Rubian aus seiner wässerigen Lösung als gelbe Flocken. Die Lösung giebt mit Kalk- und Barytwasser rothe flockige Niederschläge, mit Eisenchlorid und Bleizucker braune Flocken; auch fällt es Silberlösung, aber nicht Sublimat, Gallustinctur und Leimlösung. Alkalien röthen die Lösung, und beim Kochen mit Kalilauge entweicht

Ammoniak, ein Beweis, dass das Rubian Stickstoff enthält. Rubian färbt gebeiztes Zeug nur sehr schwach. Beim Abdampfen erleidet es, wenn Sauerstoff zugegen ist, Zersetzung. Dabei scheidet sich eine dunkelbraune harzartige Masse ab, welche Rubiacin, vermengt mit einem Stoffe, zu enthalten scheint, welchen Schunck auch direct aus Krapp dargestellt und unter dem Namen:

Alphaharz beschrieben hat. Bei der Darstellung des Rubiacins, nach Schunck, ist erwähnt worden, wie man das Gemenge von Rubiacin und Alphaharz in kochendem Alkohol gelöst erhält, woraus beim Erkalten der gröfste Theil des Rubiacins auskrystallisirt. Setzt man hierauf kochendes Wasser zu, so scheidet sich das Harz in der Form dunkelbrauner Tropfen ab, welche zu Boden sinken, während das Rubiacin als leichtes Pulver in der Flüssigkeit schwimmt und abgegossen wird. Durch Wiederholung dieser mechanischen Operation wird das Alphaharz als dunkelbraune oder röthlichbraune spröde Masse erhalten, welche bei 65° weich und bei 100° in Tropfen flüssig wird. In kochendem Wasser wenig löslich, wird es von Alkohol, sowie von Schwefelsäure, mit orangener Farbe aufgenommen und durch Wasser wieder in gelben Flocken gefällt. In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst es sich mit purpurrother Farbe; die ammoniakalische Lösung giebt mit Kalk- und Barytlösung purpurne, mit Alaun und salpetersaurem Silberoxyd schmutzig rothe Niederschläge. In alkalischer Lösung wird es durch Chlorgas zersetzt. Mit Alaun gebeiztes Zeug wird von dem Alphaharz schwach orange gefärbt, mit Eisenbeize braun; auch die ungebeizten Stellen des Zeuges nehmen eine unangenehme gelbe Färbung an.

Betaharz. Dieser von Schunck aus Krapp dargestellte Körper bleibt in Verbindung mit Eisenoxyd bei der Gewinnung des Rubiacins ungelöst zurück; durch Kochen mit Salzsäure von Eisenoxyd befreit, und darauf in kochendem Alkohol gelöst, scheidet es sich beim Erkalten als braunes Pulver ab. In siedendem Wasser schmilzt es kaum und es löst sich wenig mit gelber Farbe auf; durch Säuren wird es wieder vollständig als gelbe Flocken gefällt. Die alkoholische Lösung ist dunkelgelb und röthet Lackmus. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelbrauner Farbe; kaustische und kohlensaure Alkalien nehmen es mit schmutzig rother Farbe auf, erstere mit einem Stich ins Purpurne. Kalk- und Barytlösungen geben mit der ammoniakalischen Lösung gelbe Niederschläge. Gegen gebeiztes Zeug verhält es sich wie das Vorhergehende.

Runge hat mit dem Namen Krappbraun einen aus Krapp dargestellten Stoff bezeichnet, welcher weder in Wasser noch in Alkohol löslich ist und eine schwarzbraune trockene Masse bildet.

Aufserdem hat man in dem Krapp nachgewiesen: Pectinsäure (Schunck), Zucker und geringe Mengen von organischen Säuren, nämlich Oxalsäure (Schunck), Aepfelsäure (Kuhlmann), Krappsäure und Rubiaceensäure. Das Vorkommen von Aepfelsäure ist nach den neueren Untersuchungen in Zweifel zu ziehen; über die beiden letzten von Runge unterschiedenen Säuren weifs man sehr wenig; es sind farblose Körper, deren einer, die Rubiaceensäure nämlich, durch die Eigenschaft ausgezeichnet ist, beim Erhitzen mit Salzsäure blau gefärbt zu werden. Der Krapp enthält ferner, nach John, etwa 44 Proc. Holzfaser und wechselnde Mengen unorganischer Bestandtheile. Unter den verschiedenen Krappsorten zeichnet sich namentlich der Avignon-Krapp,

besonders der Palud, durch einen ansehnlichen Gehalt an kohlensaurem Kalk aus, der sich beim Uebergiefsen mit Säuren durch Aufbrausen zu erkennen giebt. Die Zusammensetzung der unorganischen Bestandtheile des Krapps ist nach verschiedenen Analytikern[1]):

	Elsässer Krapp nach H. Köchlin. I.	II.	Seeländischer Krapp nach A. May.	Krappsamen nach Schiel.
Kali . . .	29,35	26,64	3,42	20,08
Natron . .	15,89	11,67	25,76	6,20
Kalk . . .	34,54	29,25	16,29	29,89
Magnesia . .	3,72	3,68	3,17	2,48
Eisenoxyd .	1,18	3,36	2,67	3,74
Phosphorsäure	5,26	4,62	16,84	5,10
Chlornatrium	4,71	13,25	12,58	10,29
Schwefelsäure	3,68	2,14	2,86	3,00
Kieselsäure .	1,64	5,36	16,41	19,22
	100,00	100,00	100,00	100,00

Der Elsässer Krapp I. war auf einem sehr kalkreichen Boden gewachsen, er gab 8,25 Proc. Asche. Elsässer Krapp II. hinterliefs 8,42 Proc. Asche. Der Krappsamen von Avignon gab 8,14 Proc. Asche.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass alle im Vorhergehenden beschriebenen Stoffe, welche man aus Krapp dargestellt hat, in demselben fertig gebildet vorhanden sind; im Gegentheil leiten viele Beobachtungen darauf hin, dass mehrere derselben durch Zersetzung aus den übrigen entstanden sind. Die Thatsache, dass der in Fässern verpackte Krapp in Folge einer allmälig stattfindenden Gährung zum Färben geeigneter wird, hat schon früher auf die Vermuthung geführt, dass bei diesem Processe Farbstoff entstehe, eine Ansicht, welche durch sorgfältige mikroskopische Beobachtungen von Decaisne[2]) eine weitere Bestätigung erhielt. Die frische Krappwurzel enthält in den Zellen eine durchsichtige, gelbe Flüssigkeit, welche, sobald sie beim Durchschneiden der Zellen mit der Luft in Berührung kommt, sich trübt und eine rosenrothe Farbe annimmt. Mit dem zunehmenden Alter der Pflanze wird die gelbe Farbe der Wurzel verstärkt, wodurch auch bei Berührung mit Sauerstoff die Intensität der rothen Farbe steigt. Es mag übrigens hier daran erinnert werden, dass die rothen Farbstoffe des Krapps für sich gelbe oder orangene Lösungen geben, und dass sie sich erst in Folge ihrer Verbindung mit Alkalien roth färben.

Higgin nimmt als Mutterstoff sämmtlicher Farbstoffe des Krapps das Xanthin an; er will den allmäligen Uebergang desselben in Rubiacin und später in Alizarin (mit welchem Namen er das von ihm dargestellte Gemenge von Alizarin und Purpurin bezeichnet) beobachtet haben. Er giebt an, dass, wenn man Krapp mit kaltem Wasser anrühre, und nach einigen Minuten die Flüssigkeit abseihe, diese die Baumwolle tief gelb färbe, wie Xanthin. Diese Flüssigkeit besitze ferner einen bittern, zugleich süfsen Geschmack; nach ein bis zweistündigem Stehen werde dieselbe gallertartig, und habe hierauf den bitteren Geschmack verloren, es habe sich ein orangerother Niederschlag ausgeschieden, und Kattun

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 54, S. 345 u. 346 u. Bd. 69, S. 144.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XV. S. 393.

werde nur noch blass röthlich, ohne Beimengung von Gelb gefärbt. Higgin giebt ferner an, dass er einen derartigen frischen Krappauszug in zwei Theile getheilt habe; aus dem einen Theile habe er sogleich Xanthin dargestellt und eine reichliche Menge davon erhalten, der andere Theil, welcher längere Zeit stehen blieb, habe nach dem nämlichen Verfahren kein Xanthin, dagegen mehr Rubiacin und Alizarin geliefert. Die Umwandlung des Xanthins in Rubiacin und Alizarin geschehe nicht in Folge einer Oxydation, da dieselbe auch im leeren Raume stattfinde, sondern sie sey verursacht durch eine Gährung, welche durch ein eigenthümliches, im Krapp enthaltenes Ferment bewirkt werde. Wenn es auch wahrscheinlich ist, dass die gelben Farbstoffe das Material für die Bildung der rothen Farbstoffe sind, wobei gleichzeitig vielleicht Zucker entsteht, so bedarf es doch neuer Versuche, um nachzuweisen, welche Stoffe von einander abstammen; hierzu müssen aber die reinen, aus Krapp darzustellenden Stoffe angewandt und mit Fermenten versetzt werden. Die grofse Aehnlichkeit in den Eigenschaften der beiden rothen Farbstoffe lässt eine nahe Beziehung derselben nicht verkennen. In einer so eben erschienenen Abhandlung haben Wolff und Strecker[1]) gezeigt, dass auch das Purpurin, sowie das Alizarin, bei der Behandlung mit Salpetersäure Phtalsäure liefert. Sie haben ferner angegeben, dass Alizarin durch Chlor in Purpurin übergeführt werde, und sie glauben hiernach dem Purpurin die Formel $C_{18}H_6O_6$ geben zu müssen.

Statt des Krapps werden zuweilen verschiedene aus Krapp bereitete Materialien bei der Färberei angewendet; es sind dies besonders: Garancin, Garanceux, Colorin und Krapplack.

Die Darstellung von Garancin und Garanceux, welche eine immer bedeutendere Ausdehnung gewinnt, beruht auf der Nichtzerstörbarkeit der rothen Krappfarbstoffe durch concentrirte Schwefelsäure. Sie ist in den zwei Art. Garancin und Garanceux ausführlich beschrieben. Das unter dem Namen Colorin zuerst von Lagier und Thomas in den Handel gebrachte Krapppräparat wird durch Ausziehen des durch Schwefelsäure verkohlten Krapps mit Alkohol und Eindampfen dargestellt; es ist ein ocherfarbiges Pulver, welches alle Farben wie der Krapp erzeugt.

Der Krapp findet ausschliefslich Anwendung — da sein Gebrauch in den Apotheken fast ganz verlassen ist — in der Färberei der Baumwolle und Wolle, welchen er Farben mittheilt, die an Schönheit und namentlich an Dauerhaftigkeit zu den vorzüglichsten gerechnet werden.

Die Wolle wird mit Krapp nur roth gefärbt, welche Farbe dem Cochenilleroth hinsichtlich des Glanzes und Feuers zwar bedeutend nachsteht, aber dasselbe an Haltbarkeit und Wohlfeilheit weit übertrifft, weshalb besonders gröbere Tuchsorten damit gefärbt werden. Die Wolle wird mit Alaun und Weinstein gebeizt und in einem warmen Bade mit Krapp zusammengebracht, dessen Temperatur allmälig bis auf etwa 94° gesteigert und hierbei längere Zeit erhalten wird, worauf noch einige Minuten bis zum Sieden erhitzt werden kann. Um die Farbe heller und glänzender zu machen, wird gewöhnlich in dem Farbekessel etwas Zinnlösung zugesetzt. Uebrigens verbindet sich die Wollenfaser auch ohne Beize mit den rothen Krappfarbstoffen.

[1]) Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXV, S. 1.

Weit wichtiger ist der Krapp für die Baumwollenfärberei und Kattundruckerei, wobei er zur Erzeugung aller Nüancen zwischen Rosa, Roth, Braun, Violett und Schwarz dient. Es sind hierbei hauptsächlich zwei wesentlich verschiedene Arten zu unterscheiden, nämlich die gewöhnliche Krapprothfärberei und die Türkischrothfärberei (siehe Art. Rothfärberei), welche letztere dadurch von der ersteren verschieden ist, dass die Zeuge oder Garne vorher geölt werden.

Die Operationen, welchen das Garn oder Zeug bei der gewöhnlichen Krapprothfärberei unterworfen wird, bestehen in Folgendem: 1) Auskochen mit schwacher Kalilauge, Auswaschen und Trocknen; 2) Galliren, durch Behandlung mit einem Decoct von Galläpfeln oder Schmack; 3) Beizen, mit Alaun und Kreide oder essigsaurer Thonerde, und abermaliges Auswaschen und Trocknen; 4) Ausfärben mit Krapp in Wasser, welches anfangs lauwarm, allmälig bis zum Sieden erhitzt wird; 5) Auswaschen und Schönen im Seifen- und Kleienbad.

Eines der interessantesten Beispiele, wie weit die blofse Empirie in der Ausbildung eines Verfahrens kommen kann, ist die Türkischroth- oder Adrianopelrothfärberei, welche eine grofse Anzahl von Operationen erheischt, die gröfstentheils von der Theorie noch nicht gehörig erklärt und daher noch nicht durch diese verbessert werden konnte, obwohl kein Zweifel vorhanden seyn kann, dass nach dem richtigen Verständniss derselben eine bedeutende Abkürzung und Vervollkommnung möglich ist. Das Verfahren weicht in verschiedenen Fabriken einigermaafsen ab. In Elberfeld, woselbst gegenwärtig mit die vorzüglichsten türkischrothen Garne verfertigt werden, besteht es in Folgendem: 1) Reinigen der Baumwolle durch Kochen mit schwacher Pottaschenlauge und Auswaschen; 2) Passiren durch ein Bad aus Wasser, Pottasche, Schaafmist und Olivenöl, welches viermal wiederholt wird, wobei jedesmal das Garn eine Nacht liegen bleibt, ausgerungen und getrocknet wird; 3) Passiren durch das Hauptölbad (Weifsbad), eine Emulsion von Olivenöl in Wasser und Pottasche; auch diese Operation wird viermal wiederholt und zwischen jeder das Garn über Nacht liegen gelassen, ausgerungen und getrocknet; 4) Auswaschen in Wasser und Trocknen; 5) Galliren in einem warmen Decoct aus Galläpfeln und Schmack, Ausringen und Trocknen; 6) Alaunen in einer mit Kreide versetzten Alaunlösung, Auswaschen; 7) Krappen in einem mit Krapp, Schmack, Galläpfeln und Blut versetzten Wasser, welches in etwa zwei Stunden bis zum Kochen erhitzt wird; 8) Aviviren durch Kochen bei höherem Druck mit Wasser, Orleans, Kleie, Pottasche und Seife, Auswaschen und Trocknen; 9) Rosiren durch Kochen mit Wasser, Seife und mit Salpetersäure und Salzsäure versetztem Zinnsalz, Abspülen und Trocknen. Gewöhnlich wird das avivirte Garn in Säure gelegt und hiernach zum Rosiren in ein Bad aus Zinnsalz und Seife gebracht.

Man hat verschiedene Theorieen aufgestellt, um die Wirkung einer jeden dieser Operationen zu erklären; möglich, dass eine oder die andere richtig ist, aber es fehlt bis jetzt eine jede Begründung. Die Untersuchungen der fertig gefärbten Baumwolle haben ergeben, dass sie neben rothem Farbstoff (Alizarin und Purpurin?) eine nicht unbedeutende Menge einer fettartigen Säure, frei von Glycerin, enthält, so wie als Basis Thonerde und Kalk. Die fette Säure, welche offenbar durch eine Art von Gährung aus dem Oel entsteht, wobei vielleicht der Schaafmist das Ferment liefert, soll, nach Persoz, haupt-

sächlich die Verbindung des Farbstoffs mit der Baumwolle vermitteln, so dass die aus dem geölten Garn abgeschiedene Säure, auf andere Baumwolle übertragen, leztere zur ächten Färbung durch Krapp ohne weitere Beize geeignet mache. Als Bestätigung dieser Ansicht führt Persoz eine Beobachtung Chevreul's an, dass ein von diesem Chemiker untersuchtes, türkischroth gefärbtes Garn nur eine Spur von Thonerde enthalten habe. Persoz glaubt hiernach, dass durch eine passende Darstellung jener veränderten Fettsäure und Beizen der Baumwolle damit die Anwendung des Alauns gänzlich vermieden werden könne.

Eine zuerst von Hausmann beobachtete und vollkommen constatirte Thatsache bei der Krappfärberei ist die Nothwendigkeit des Vorhandenseyns einer gewissen Menge von Kalk, um solide Farben zu erhalten. Die Paluds, welche schon eine hinreichende Menge von kohlensaurem Kalk enthalten, bedürfen keines Zusatzes, aber der Elsässer und holländische Krapp muss mit Kreide versetzt werden. Schunck, welcher fand, dass das reine Alizarin durch kohlensauren Kalk an Färbungsvermögen abnimmt oder es ganz verliert, erklärt die vortheilhafte Wirkung der Kreide dadurch, dass er annimmt, dieselbe verbinde sich vorerst mit Pectinsäure, Rubiacin und den beiden Harzen des Krapps, welche hierdurch abgeschieden und unschädlich gemacht würden, so dass das Alizarin allein sich mit Thonerde oder Eisenoxyd vereinigen könne. Bei Ueberschuss an Kreide werde auch das Alizarin sich mit Kalk vereinigen und hierdurch ein Verlust an Farbstoff entstehen. Es ist nachgewiesen, dass das Färben mit Krapp nur in vollkommen neutralen Flüssigkeiten möglich ist, und die Kreide hat daher wahrscheinlich den Zweck, die in dem Krapp vorhandenen oder beim Kochen desselben entstehenden Säuren sogleich zu binden. Persoz glaubt, dass der Kalk sich mit der Thonerde auf dem Garne in einem bestimmten Verhältniss verbinde, und dass diese Verbindung die Basis für die Beize abgebe. Gewöhnlich wenden die Krappfärber nicht eine einzige Sorte Krapp an, sondern ein Gemenge verschiedener Sorten, von welchen ein Theil überschüssigen Kalk enthält.

Die Anwendung des Krapps in der Kattundruckerei ist aufserordentlich bedeutend. Es ist hier nicht der Ort, näher darauf einzugehen, und es mag nur noch erwähnt werden, dass zur Erzeugung violetter Farben eine Beize von holzessigsaurem Eisenoxyd, für Braun eine aus essigsaurer Thonerde und essigsaurem Eisenoxyd gemengte Beize angewandt wird. Häufig wird dem Krapp noch anderes Farbematerial beigemengt (z. B. Campechenholz für Schwarz), um wechselnde Farbentöne hervorzubringen. *Stkr.*

Krapp, Prüfung desselben. Die im Handel vorkommenden Krappsorten enthalten wechselnde Mengen von rothem Farbstoff, welcher für den Werth des Krapps in der Färberei hauptsächlich maafsgebend ist, so dass eine Bestimmung des Gehalts daran oder des Färbevermögens zur Bestimmung des Werthes der Krappsorte nothwendig erscheint. Aufserdem ist der Krapp häufigen Verfälschungen unterworfen und zwar besonders mit Sand, Thon, gestofsenen Ziegelsteinen, Ocker, sowie mit Pflanzenstoffen, Sägespähnen, Kleie, Campecheholz, Sandelholz u. s. w. Die Verfälschungen mit Mineralstoffen sind leicht durch Verbrennen einer gewogenen kleinen Menge des Krapps und Wägen der Asche zu erkennen. Der Gehalt verschiedener ächter Krapp-

sorten an Asche schwankt nach den Bestimmungen von Persoz zwischen 6,3 und 10,7 Proc. des bei 100° getrockneten Krapps. Zusätze von anderen Pflanzenstoffen sind schwieriger zu entdecken, am besten noch durch sorgfältiges Untersuchen mit der Loupe.

Bei dem Prüfen des Krapps hat man zwei verschiedene Wege eingeschlagen. Man versuchte nämlich entweder den Farbstoff aus dem Krapp darzustellen und dessen Menge zu bestimmen, oder man färbte gebeiztes Zeug mit dem zu prüfenden Krapp und verglich die zur Erzeugung einer bestimmten Farbe nothwendige Menge mit der Menge eines anderen Krapps von bekanntem Werth. Die erstere Methode bietet geringe Zuverlässigkeit dar, da die Darstellung einigermaafsen reinen Farbstoffs aus dem Krapp schon sehr weitläufige Operationen erheischt und die Menge unreinen Farbstoffs nicht maafsgebend für den Gehalt an reinem Farbstoff seyn kann. Die zweite, von Schlumberger besonders ausgebildete Methode belehrt dagegen bei geeigneter Ausführung den Fabrikanten über Alles, was er zu wissen braucht.

Da der Krapp verschiedenen Wassergehalt zeigt, so ist es nothwendig, eine gewogene Portion bei 100° zu trocknen und durch den Gewichtsverlust die Menge der Feuchtigkeit zu ermitteln. Es handelt sich nun zuerst darum, eine Farbenscala zu erhalten, welche zur Schätzung des Werthes verschiedener Krappsorten geeignet ist. Zu diesem Zweck bereitet man sich eine gewisse Menge gleichmäfsig mit Alaun gebeizten Kattuns und schneidet diesen in gleich grofse Stücke, von etwa $\frac{1}{2}$ Quadratfufs. Man wiegt ferner genau 1, 2, 3 bis etwa 15 Grm. einer Krappsorte von bekannter Güte ab, bringt jede Probe für sich in ein Glasgefäfs mit weitem Hals mit etwa $\frac{3}{4}$ Liter destillirtem, 40° warmem Wasser, nebst dem halben Quadratfufs Kattun, und erwärmt das Ganze in einem auf Kohlen stehenden Wasserbade, so dass nach $1\frac{1}{2}$ Stunde die Temperatur sich auf 70° erhöht hat, worauf man zum Kochen erhitzt und dieses etwa $\frac{1}{2}$ Stunde unterhält. Der Kattun wird hierauf gewaschen und getrocknet, jede Probe in zwei gleiche Theile getheilt und die eine Hälfte in ein Seifenbad aus 4 Liter Wasser von 40° und 10 Grm. Seife gebracht, darin $\frac{1}{2}$ Stunde gelassen, ferner in einem Bade aus 4 Liter Wasser und 5 Grm. Salpetersäure von 1,327 spec. Gewicht bei 40° $\frac{1}{2}$ Stunde gelassen und, nachdem es noch ein dem ersten gleiches, aber siedendes Seifenbad passirt hat, gewaschen und getrocknet.

Will man nun eine andere Krappsorte prüfen, so wiegt man sich etwa 10 Grm. davon ab und färbt damit $\frac{1}{2}$ Quadratfufs desselben gebeizten Kattuns, wobei man genau auf die Weise verfährt, wie bei der Anfertigung der Farbenscala, und vergleicht zuletzt den erhaltenen Farbenton mit der Probescala. Wenn man endlich die Hälfte des gefärbten Kattuns obigen Operationen des Avivirens aussetzt, so erfährt man alle zur Bestimmung des Werthes einer Krappsorte nöthigen Elemente. Da manche Krappsorten eines Zusatzes von Kreide bedürfen, um ihre ganze Färbekraft zu entwickeln, so hat man vorher hierüber vergleichende Versuche bei Prüfung einer neuen Krappsorte anzustellen. Man färbt daher bei einer solchen Probe: 1) mit destillirtem Wasser, 2) unter Zusatz von etwa 10 Proc. Kreide, 3) mit etwa 5 Proc. Kreide. Durch Vergleichung der hierbei erhaltenen Resultate erfährt man leicht, ob und welcher Zusatz von Kreide für die untersuchte Krappsorte nothwendig ist. *Stkr.*

Krappbraun s. Krapp, S. 608.

Krappgelb s. Krapp, S. 606.

Krapplack. Mit diesem Namen bezeichnet man allgemein die Thonerdeverbindungen des Alizarins und Purpurins. In früheren Zeiten wurde der Krapplack nur in der Oelmalerei angewandt, während er jetzt auch in der Kattundruckerei eine bedeutende Rolle spielt. Die Bereitung desselben ist zum grofsen Theil Geheimniss einzelner Fabriken. Robiquet und Colin haben (1826) zur Darstellung von Krapplack folgendes Verfahren angegeben: Krapp wird mit der vierfachen Menge kalten Wassers $\frac{1}{4}$ Stunde digerirt, abgepresst und dieses zwei bis dreimal wiederholt. Hierauf behandelt man den Rückstand bei etwa 100° mit $\frac{1}{2}$ Alaun und 6 Theilen Wasser 3 bis 4 Stunden lang, filtrirt ab, und fällt die Lösung mit kohlensaurem Natron, oder auch mit Boraxlösung. Durch fractionirte Fällung erhält man mehrere Präparate von verschieden intensiver Färbung. Persoz[1]) empfiehlt gegohrenen oder mit verdünnter Glaubersalzlösung gut ausgewaschenen Krapp mit seinem gleichen Gewicht Alaun und der 10fachen Wassermenge 15 Minuten lang zu kochen, durch Spitzbeutel zu filtriren, die Flüssigkeit bei 35° bis 40° mit kohlensaurem Natron ($\frac{1}{8}$—$\frac{1}{10}$ des angewandten Alauns) zu versetzen und durch Kochen hieraus basisch schwefelsaure Thonerde zu fällen, welche den Farbstoff aufnehme und einen schönen Lack bilde, der nur noch mit Wasser ausgewaschen zu werden brauche. Dieser Krapplack löst sich in Essigsäure auf. *Stkr.*

Krapporange, syn. mit Rubiacin, s. Krapp, S. 603.

Krapppurpur, syn. mit Purpurin, s. Krapp, S. 598.

Krapproth, syn. mit Alizarin, s. Krapp, S. 593.

Krappsäure ist von Runge eine in dem Krapp enthaltene farblose, nicht näher untersuchte Säure genannt (s. Krapp, S. 608).

Krausemünzöl, *Oleum menthae crispae.* Das Oel, welches man erhält, wenn das frische Kraut der Krausemünze (*Mentha crispa*, Familie der Labiaten) mit Wasser destillirt wird, besitzt ein specif. Gewicht = 0,969, ist blassgelb von Farbe, wird aber mit der Zeit rothgelb und hat den eigenthümlichen, stark aromatischen Geruch der Pflanze. Es enthält Stearopten, was sich bei sehr niederer Temperatur abscheidet. Im Allgemeinen scheint es dem Pfeffermünzöl nahe zu stehen, ist aber nicht genauer untersucht. *V.*

Kreatin (von κρεας, Fleisch). Bestandtheil der Fleischflüssigkeit der Wirbelthiere (s. Fleisch). Entdeckt von Chevreul[2]) (1835), konnte später von mehreren Chemikern nicht dargestellt werden; von anderen wurde es nur in kleiner Menge erhalten, bis Liebig[3]) es näher untersuchte (1846) und die Schwierigkeit der Darstellung wegräumte. Es kommt aufserdem in dem Harn vor, oder lässt sich wenigstens daraus darstellen.

[1]) Traité de l'impression des tissus. I. 507.
[2]) Journal de Pharm. Bd. XXI. S. 236.
[3]) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. LXII. S. 286.

Formel: $C_8H_9N_3O_4 + 2$ aq. (Liebig). Es verliert bei 100° 2 At. Krystallwasser (12,08 Proc.).

Zur Darstellung des Kreatins aus Fleisch kann man jede Fleischsorte benutzen und wird daher solches wählen, welches am wohlfeilsten zu erhalten ist. Am einfachsten gelingt dieselbe bei Anwendung von Hühnerfleisch. Dabei ist zu beachten, dass das Fleisch magerer Thiere mehr Kreatin liefert, als das von fetten Thieren, welches letztere sich aufserdem auch schwerer bearbeiten lässt. Thiere, welche sich viel bewegen, geben mehr Kreatin, als die im Stalle gefütterten. Das soviel wie möglich von Fett befreite Fleisch (etwa 10 Pfund) wird fein zerhackt und die eine Hälfte desselben mit 5 Pfund destillirtem Wasser übergossen, mit den Händen durchgeknetet und in einem Sack von grober Leinewand möglichst ausgepresst. Der Rückstand wird nochmals mit der gleichen Wassermenge angerührt und wieder ausgepresst. Die bei der zweiten Pressung erhaltene Flüssigkeit dient zur Ausziehung der anderen Hälfte des rohen Fleisches. Die erste Hälfte wird endlich noch zum dritten Male mit Wasser angerührt und auch dieses zur Ausziehung der zweiten Hälfte benutzt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden durch ein Tuch geseiht und in einer Porzellan- oder Silberschale zum Sieden erhitzt, wobei Albumin und Farbstoff sich abscheiden. Man seiht wieder durch Tuch, presst den voluminösen Rückstand aus und filtrirt endlich. Man erhält hierdurch bei Kalb-, Hühner- oder Fischfleisch farblose, bei anderen Fleischsorten mehr oder weniger gefärbte Flüssigkeiten; alle färben sich beim Abdampfen, sowohl über freiem Feuer, als im Wasserbade. Um diese Färbung zu verhindern, versetzt man die Flüssigkeit mit Barytwasser, so lange noch ein Niederschlag von phosphorsaurem Baryt und phosphorsaurer Magnesia entsteht, filtrirt denselben ab und verdampft das Filtrat in flachen Porzellanschalen im Wasserbade oder Sandbade mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit nie ins Kochen kommt. Bei mehreren Fleischsorten bildet sich hierbei auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine schleimige Haut, die man so oft abnimmt, als sie sich erneuert. Wenn die Flüssigkeit auf $\frac{1}{20}$ ihres Volums eingeengt ist, und eine dickliche Beschaffenheit angenommen hat, überlässt man sie an einem mäfsig warmen Orte dem Verdunsten, worauf bald die Oberfläche derselben und die Wände des Gefäfses sich mit Krystallen von Kreatin bekleiden. Dieselben werden auf dem Filter gesammelt, anfangs mit Wasser, später mit Weingeist ausgewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Folgende Zahlen drücken die Menge von Kreatin aus, welche man aus 1000 Thln. Fleisch gewinnen kann:

	Nach Liebig.	Nach Gregory.	
Hühnerfleisch . .	3,2	3,21	2,9
Ochsenherzfleisch .	»	1,375	1,42
Kabeljaufleisch . .	»	0,935	»
Taubenfleisch . .	»	0,825	»
Pferdefleisch . .	0,72	»	»
Ochsenfleisch . .	0,697	»	»
Rochenfleisch . .	»	0,607	»

Weder in der Leber, noch im Gehirn und den Nieren ist Kreatin enthalten, dagegen in allen Muskeln.

Häufig wendet man mit Vortheil zur Darstellung des Kreatins Men-

schenharn an. Derselbe wird mit Kalkmilch neutralisirt, zur Abscheidung der Phosphorsäure mit Chlorcalcium versetzt und bis zum Auskrystallisiren der Salze abgedampft. Man trennt darauf die Lösung von den Salzen und versetzt sie mit einer syrupdicken Lösung von Chlorzink (auf 1 Pfund Extract etwa $\frac{1}{2}$ Unze). Es ist zuweilen vortheilhaft noch Alkohol zuzusetzen. Nach einigen Tagen scheiden sich gelblich gefärbte, warzenförmige Körner von Kreatinin-Chlorzink ab, welche mit Wasser abgewaschen und in kochendem Wasser gelöst werden. Nach Liebig versetzt man die Lösung mit Bleioxydhydrat bis zur stark alkalischen Reaction, wodurch Chlor und Zink abgeschieden werden. Man filtrirt ab, kocht mit etwas Blutkohle und dampft die abermals filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation ein. Zuerst krystallisirt Kreatin, später Kreatinin aus; letzteres ist in Alkohol weit löslicher als Kreatin und lässt sich damit auswaschen.

Nach Heintz ist es zur Gewinnung von Kreatin aus Chlorzink-Kreatinin vortheilhafter, dasselbe durch Ammoniak und Schwefelammonium zu zersetzen und abzudampfen. Es krystallisirt Kreatin aus, dessen Menge auf Zusatz von Alkohol sich noch vermehrt.

Das krystallisirte Kreatin stellt farblose und durchsichtige, rechtwinklige Prismen von Perlmutterglanz dar (Chevreul), welche ihrer Form nach in das klinorhombische System gehören, es sind Gruppen, deren Habitus ganz an den des Bleizuckers erinnert. Der von den Flächen ∞P im orthodiagonalen Hauptschnitt gebildete Winkel beträgt, nach Heintz, etwa 133°10′. Bei 100° werden die Krystalle unter Wasserverlust matt und undurchsichtig. Das Kreatin ist schwerer als Salpetersäure von 1,34, und leichter als Schwefelsäure von 1,84 specif. Gewicht. Es ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, seine wässerige Lösung wird von keinem Metallsalze gefällt. In kochendem Wasser löst es sich leicht auf; 1000 Thle. Wasser von 18° lösen 13,44 Thle. Kreatin (bei 15° 12,04 Thle. Chevreul); 1 Th. Kreatin bedarf 9410 Thle. absoluten Alkohol zur Lösung; in wasserhaltigem Weingeist ist es leichter löslich. Die wässerige Lösung besitzt einen schwach bitteren, im Schlunde etwas kratzenden Geschmack.

Das Kreatin verbindet sich weder mit Säuren noch mit Alkalien, bei der Behandlung mit concentrirten Säuren oder Alkalien in der Wärme erleidet es Zersetzung. Beim Erhitzen in einer Glasröhre giebt es zuerst Wasser aus, schmilzt hierauf zu einer farblosen Flüssigkeit und zersetzt sich endlich unter Entwickelung eines Geruchs nach Ammoniak und Blausäure. Am oberen Theil des Röhrchens verdichtet sich eine gelbe, theils flüssige, theils krystallinische Masse. Es bleibt ein geringer kohliger Rückstand.

Beim Erhitzen von Kreatin mit starker Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure löst es sich unter Veränderung auf, und nach dem Abdampfen krystallisirt eine Verbindung der angewandten Säure mit einem von Kreatin verschiedenen Körper aus, welcher entschieden basische Eigenschaften besitzt. Diese Basis hat den Namen Kreatinin erhalten. Bei dieser Umwandlung treten aus dem Kreatin 2 Aeq. Wasser aus, welche unter gewissen Umständen wieder aufgenommen werden können, so dass Kreatin reproducirt wird (s. Art. Kreatinin).

Salpetersäure verhält sich, nach Chevreul, abweichend von den anderen Säuren. Beim Auflösen von Kreatin in Salpetersäure und Erwärmen entweicht nämlich salpetrige Säure, und beim Abdampfen hin-

terbleibt ein in gelben Körnern krystallisirender Rückstand, welcher mit Platinchlorid einen Niederschlag giebt.

Kocht man Kreatin mit einer concentrirten Lösung von Barythydrat, so entweicht allmälig Ammoniak und es schlägt sich kohlensaurer Baryt nieder. Scheidet man nach einiger Zeit den Baryt vollständig durch Einleiten von Kohlensäure ab, so findet man in der Flüssigkeit neben Harnstoff einen zweiten Körper gelöst, welches den Namen Sarkosin (s. d. Art.) erhalten hat. Kohlensäure und Ammoniak sind secundäre Zersetzungsproducte des Harnstoffs. Folgende Gleichung stellt diese Zersetzung des Kreatins dar:

$$\underbrace{C_8H_9N_3O_4}_{\text{Kreatin.}} + 2HO = \underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Sarkosin.}} + \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff.}}$$

Unter nicht ermittelten Umständen erhält man bei der Zersetzung des Kreatins durch Baryt noch andere Producte in geringer Menge, welche nicht näher untersucht sind. — Beim Kochen mit Bleisuperoxyd wird das Kreatin nicht verändert. — Uebermangansaures Kali zeigt erst beim längeren Stehen in der Wärme eine Einwirkung; die entfärbte Flüssigkeit enthält kohlensaures Kali gelöst. — Nicht ganz reines Kreatin zersetzt sich in wässeriger Lösung mit der Zeit unter Schimmelbildung.

Stkr.

Kreatinin. Organische Basis, findet sich in dem Harn (des Menschen), sowie in geringer Menge in der Fleischflüssigkeit; ist ein Zersetzungsproduct des Kreatins. Es wurde zuerst von Pettenkofer, aber gemengt mit Kreatin, aus dem Harn dargestellt; später wurde es von Heintz untersucht, aber mit Kreatin verwechselt; Liebig erkannte zuerst die wahre Natur dieses Körpers.

Formel: $C_8H_7N_3O_2$.

Zur Darstellung des Kreatinins aus Kreatin übergiesst man dieses mit concentrirter Salzsäure, dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne ab und kocht endlich den Rückstand mit Bleioxydhydrat und Wasser, bis die Flüssigkeit eine alkalische Reaction angenommen hat. Man filtrirt ab und kocht die Lösung zur Entfernung einer Spur gelösten Bleioxyds mit Blutkohle, worauf man zur Krystallisation abdampft. Statt der Salzsäure kann man auch Schwefelsäure anwenden. Auf 1 Th. Kreatin nimmt man 1 Th. verdünnte Schwefelsäure (welche 27 Proc. Schwefelsäurehydrat enthält), dampft zur Trockne und erhitzt im Wasserbade, bis alle Feuchtigkeit entfernt ist. Der Rückstand, welcher aus neutralem schwefelsauren Kreatinin besteht, wird in kochendem Wasser gelöst und die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt entfernt.

Die Darstellung des Kreatinin-Chlorzinks aus Harn ist im Artikel Kreatin (S. 616) beschrieben worden. Diese Verbindung liefert nach dem Kochen mit Bleioxydhydrat beim Abdampfen der Flüssigkeit ein Gemenge von Kreatin und Kreatinin, welches mit dem 8—10fachen Gewicht Alkohol erhitzt wird. Man lässt den Alkohol erkalten, filtrirt die etwa abgeschiedenen Kreatinkrystalle ab und dampft die Flüssigkeit endlich zur Krystallisation ein. Das nun sich ausscheidende Kreatinin wird nochmals aus Alkohol umkrystallisirt

Zur Gewinnung des Kreatinins aus der Fleischflüssigkeit zieht man die Mutterlauge, aus welcher das Kreatin sich abgesetzt hat (S. 615), mit Alkohol aus und versetzt diese Lösung mit Chlorzink. Es scheidet

sich Kreatinin-Chlorzink ab, woraus man auf die angegebene Weise das Kreatinin darstellt.

Das Kreatinin krystallisirt in Formen des monoklinometrischen Systems; man beobachtete das Prisma ∞P, die basische Endfläche oP und die klinodiagonale Endfläche $\infty P \infty$. Der Winkel $oP : \infty P \infty$ wurde gleich 69°24′ gefunden. Es ist farblos, durchsichtig und perlmutterglänzend. Es bedarf 11,5 Th. Wasser von 16° zur Lösung, löst sich aber sehr leicht in kochendem Wasser. 1000 Thle. Alkohol von 16° lösen 9,8 Thle. Kreatinin; kochender Alkohol nimmt weit mehr davon auf. Die Lösungen des Kreatinins besitzen eine alkalische Reaction; die concentrirte Lösung schmeckt kaustisch. Es treibt beim Erwärmen Ammoniak aus dessen Salzen aus.

Die Zersetzungen des Kreatinins sind nicht untersucht worden. Heintz[1]) hat gezeigt, dass Kreatinin beim Abscheiden aus manchen Verbindungen wieder zum Theil in Kreatin zurückverwandelt wird; dies findet namentlich bei der Abscheidung des Kreatinins aus der Chlorzinkverbindung mittelst Schwefelammonium statt. Folgende Gleichung stellt die Bildung des Kreatinins aus Kreatin (und somit auch die Rückbildung) dar: $\underbrace{C_8H_9N_3O_4}_{\text{Kreatin.}} = \underbrace{C_8H_7N_3O_2}_{\text{Kreatinin.}} + 2HO$.

Stkr.

Kreatininsalze. Schwefelsaures Kreatinin: $C_8H_7N_3O_2, HO . SO_3$, krystallisirt aus der warmen alkoholischen Lösung beim Erkalten in concentrisch gruppirten, quadratischen Tafeln, die bei 100° klar und durchsichtig bleiben.

Salzsaures Kreatinin: $C_8H_7N_3O_2, HCl$, krystallisirt aus Alkohol in kurzen, durchsichtigen und farblosen Prismen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung schiefst es in breiten durchsichtigen Blättern von saurer Reaction an.

Kreatinin-Platinchlorid: $C_8H_7N_3O_2, HCl + PtCl_2$. Eine Lösung von salzsaurem Kreatinin giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag; erst bei gelindem Abdampfen scheiden sich morgenrothe Säulen dieses Doppelsalzes ab; bei rascher Bildung erscheint es in gelbrothen, durchsichtigen Körnern. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, schwieriger in Alkohol.

Kreatinin-Chlorzink: $C_8H_7N_3O_2 + ZnCl$. (Pettenkofer's Chlorzinkverbindung). Wird auf Zusatz von Chlorzink zu einer wässerigen Kreatininlösung in rundlichen, warzenförmigen Körnern erhalten. In kaltem Wasser ist diese Verbindung sehr schwer löslich, so dass selbst eine sehr verdünnte Kreatininlösung nach einiger Zeit mit Chlorzink einen Niederschlag giebt. In kochendem Wasser ist sie leichter löslich.

Das Kreatinin geht ferner mit salpetersaurem Silberoxyd eine in weifsen Nadeln krystallisirende Verbindung ein, die in heifsem Wasser leicht löslich ist. Aus Quecksilberchlorid fällt es eine anfangs käsige Masse, die sich bald in ein Haufwerk von farblosen, feinen Nadeln verwandelt. Es bildet mit Kupfersalzen schön blaue, krystallisirbare Doppelsalze.

Stkr.

Kreide (*Craie, Chalk*). Ein weifser erdiger Kalkstein (s. d.) von jüngerer Bildung (s. Kreideformation), welcher zum grofsen

[1]) Annalen der Physik. Bd. LXXIV. S. 125.

Theile — nach Ehrenberg so gut wie ganz — aus den kalkigen Gehäusen mikroskopisch kleiner Thierchen (Polythalamien) besteht. Dieser mechanischen Constitution verdankt die Kreide, wenigstens die Schreibkreide, ihre eigenthümlich poröse und leicht abfärbende Beschaffenheit. In gröfserer Verbreitung wird dieselbe besonders in Frankreich, England, Holland und Dänemark angetroffen. In Deutschland findet sie sich auf der Insel Rügen. Aufser zum Schreiben bedient man sich der Kreide noch zu mancherlei anderen Zwecken, bei denen man theils von ihrer weifsen Farbe, theils von ihrem mechanischen Gefüge (zum Putzen metallischer Gegenstände), theils endlich von ihrer chemischen Beschaffenheit (als kohlensaurer Kalk) Gebrauch macht. — Den Namen Kreide mit verschiedenen Beiwörtern tragen noch folgende andere Substanzen. Rothe Kreide, auch Röthel, Rothstein genannt, ist zum Theil wohl nichts als ein Gemenge von Thon mit Eisenoxyd (Eisenocker), zum Theil aber zum Bol (s. d.) gehörig; wird zum Schreiben und Poliren gebraucht. Schwarze Kreide, ein kohlenstoffreicher, leicht abfärbender und deswegen zum Zeichnen angewendeter Alaunschiefer (Zeichnenschiefer). Nach Fuchs[1]) besteht die schwarze Kreide von Ludwigsstadt im Baireuthischen aus 57,59 Kieselerde, 12,92 Thonerde, 4,02 Kali (natronhaltig), 0,57 Magnesia, 0,87 Eisenoxyd, 6,30 Wasser und 17,52 Kohle. Schlemmkreide, eine geschlemmte weifse Kreide, vorzugsweise als Putzmittel für Metalle angewendet. Lithographische Kreide (*crayon lithographique*), eine künstlich bereitete, fettige Masse, mit welcher man beim Lithographiren auf die Steinplatte zeichnet. Sie muss die Eigenschaft besitzen, weder durch Aetzen des Steins mit verdünnter Säure, noch während des Abdrucks sich vom Stein zu lösen. Es giebt verschiedene Vorschriften zu ihrer Anfertigung; zu den gewöhnlichsten Ingredienzien derselben gehören Wachs, Seife, Talg, Wallrath, Schellack und Rufs. Briançoner, Spanische und Venetianische Kreide sind Benennungen für Speckstein (s. d.), der zu ähnlichen Zwecken wie die weifse Kreide angewendet wird. *Th. S.*

Kreideformation. Das jüngste — also oberste — Glied der zur Flötzgruppe (s. Formation) gehörigen Gebilde. Die Kreide macht nicht den alleinigen, wohl aber einen vorherrschenden Bestandtheil dieses Gliedes aus, in welchem aufserdem Mergel, Sandstein und sogar thonschieferartige Bildungen (bei Glarus in der Schweiz) auftreten. Die eigentliche Kreide (s. d.) ist nicht allein durch ihre eigenthümliche Beschaffenheit, sondern zugleich auch durch das gewöhnliche Vorkommen des Feuersteins (s. d.) in derselben charakterisirt. Man findet ihn in Knollen und anderen rundlichen Formen, ferner als Versteinerungsmittel verschiedener Seegeschöpfe (besonders Echiniten) und mitunter auch in zusammenhängenden Schichten. Diese Feuerstein- (also Kiesel-) Bildung inmitten eines kohlensauren Kalkes hat zu verschiedenen Erklärungsversuchen Veranlassung gegeben. Ehrenberg, der Entdecker der zahlreichen mikroskopischen (theils kalkigen, theils kieseligen) Thierversteinerungen in der Kreide und im Feuerstein, schreibt die Bildung beider Gesteine ausschliefslich jenen Thieren zu; während andere Forscher, den vermittelnden Einfluss dieser Organismen nicht in Abrede

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, Bd. V, S. 322.

stellend, den gleichzeitigen Absatz chemischer Niederschläge annehmen. Mantell[1]) führt an, dass er in grofsen Massen der englischen Kreide vergebens nach solchen organischen Resten gesucht habe, und dass, seinen Forschungen zufolge, auch keineswegės alle Feuersteine hinreichende Spuren davon in sich schliefsen. Zur Vertheidigung der Ehrenberg'-schen Theorie muss jedoch angeführt werden, dass die Kreideschichten nach ihrem Absatze wohl mancherlei verändernden Einflüssen — namentlich Einwirkung von kohlensäurehaltigen Wässern — ausgesetzt gewesen sind, welche die Formen jener Organismen mehr oder weniger verlöschten und zugleich örtliche, rein chemische Ausscheidungen von kohlensaurem Kalk und Kieselgallerte zur Folge hatten. — Unter Kreidegruppe versteht man die drei jüngsten Formationen der Flötzgruppe, nämlich die Kreideformation, die Quadersandstein- oder Grünsand-Formation und die Wealden- (Wielden- oder Wald-) Formation. Die Zusammenfassung derselben unter jener gemeinschaftlichen Benennung wird durch die darin vorkommenden, zu keiner scharfen Sonderung Veranlassung gebenden Versteinerungen motivirt, welche andeuten, dass das organische Leben während dieser umfassenden geologischen Periode keinen erheblichen Veränderungen unterworfen war. Auf eine interessante Beobachtung L. v. Buch's hinsichtlich des topographischen Auftretens der Kreidegruppe wurde im Art. Kalkstein aufmerksam gemacht. *Th. S.*

Kreidesäure i. e. Kohlensäure.

Kreispolarisation s. Circularpolarisation.

Kremser Weifs s. Bleiweifs. Bd. I. S. 839.

Kreosot, von *κρεας*, Fleisch und *σωζειν*, erhalten, ist ein Körper, der seinen Namen der Eigenschaft verdankt, das damit bestrichene Fleisch haltbar zu machen.

Wahrscheinliche Zusammensetzung: $(C_{14}H_7)O.HO$.

Das Kreosot ist von Reichenbach entdeckt und macht nach ihm nebst Eupion, Paraffin, Kapnomor, Pittakall, Naphtalin etc. einen Bestandtheil der verschiedenen Theersorten aus, welche durch trockene Destillation des Buchen- und Nadelholzes, der Steinkohlen, des Torfs, der Braunkohlen ff. gewonnen werden. Es ist ferner im rohen Holzessig enthalten und Ursache der heftigen Wirkung des Rauchs von schlecht brennendem Holz auf die Augen. Bei der trockenen Destillation des Kautschuks und mancher anderer Substanzen bildet es sich gleichfalls.

Simon hat folgendes Verfahren zur Darstellung des Kreosots als besonders vortheilhaft angegeben. Man destillirt Buchentheer aus einer kupfernen Destillirblase, die nur zu einem Drittel davon gefüllt seyn darf. Die anfangs übergehenden flüchtigen Substanzen, welche viel Eupion, aber kein Kreosot enthalten, werden entfernt. Erst wenn später eine sehr saure Flüssigkeit übergeht, die, mit Wasser vermischt, einen ölartigen Körper ausscheidet, sammelt man das Destillat und lässt die Destillation so weit fortschreiten, bis man in der Blase ein Spritzen bemerkt, graue Dämpfe von Paraffin sich zeigen und der Rückstand in derselben die Consistenz von Schusterpech angenommen hat. Das saure

[1]) v. Leonh. und Bronn's Jahrb. 1848, S. 617.

Destillat wird nun mit Kali beinahe neutralisirt, und mit so viel Wasser in die zuvor gereinigte Blase zurückgegeben, dass dieselbe zur Hälfte davon gefüllt ist. Das Oel, welches bei erneuerter Destillation übergeht, besteht zuerst gröfstentheils aus Eupion und schwimmt auf dem mit übergegangenen Wasser; wenn es später darin anfängt unterzusinken, so wird es als kreosothaltig gesammelt. Man giefst das übergegangene Wasser von Zeit zu Zeit durch einen Tubulus in die Blase zurück und destillirt so lange, als sich in dem Uebergehenden Oel wahrnehmen lässt. Sämmtliches Oel wird hierauf mit Kalilauge von 1,12 specif. Gewicht gemischt. Dabei bleibt wiederum Eupion ungelöst. Man nimmt es ab und bringt die übrige Flüssigkeit, welche jetzt hauptsächlich Kreosot, in Kali gelöst, aber auch noch Eupion enthält, nachdem sie mit einem gleichen Volumen Wasser vermischt worden, wieder zur Destillation, wobei von Zeit zu Zeit reines Wasser in die Blase gegossen wird. Bemerkt man auf dem destillirenden Wasser kein Eupion mehr, so giefst man zu der in der Blase befindlichen Flüssigkeit so viel Schwefelsäure, dass gerade ein Drittel des Kali's dadurch neutralisirt wird, und setzt die Destillation fort. Es destillirt jetzt Kreosot, anfangs zwar auch noch eupionhaltig, hernach aber so rein, dass seine Auflösung in Kalilauge durch keinen noch so grofsen Zusatz von Wasser mehr getrübt wird. Ist dieser Zeitpunkt erreicht, so wird abermals Schwefelsäure in die Blase gegossen, und zwar so viel, dass die Flüssigkeit in derselben schwach sauer reagirt. Man destillirt wieder und giefst dabei das mit übergehende Wasser zuweilen zurück. Nunmehr erfolgt reines Kreosot, welches mit dem übergegangenen Wasser aus dem gereinigten Apparate nochmals umdestillirt, dann aber durch eine Destillation aus Glasgefäfsen von dem aufgenommenen Wasser befreit wird. Dieses geht nämlich zuerst über und kann von dem später kommenden Kreosot vorweg genommen werden. Bemerkt man an diesem, dass es sich wegen eines Gehalts an einem leicht oxydirbaren Körper nach einiger Zeit in Berührung mit der Luft braun oder roth färbt, so muss es umdestillirt werden, bis es sich vollkommen farblos erhält.

Will man Kreosot aus dem rohen Holzessig bereiten, so muss derselbe in der Hitze mit verwittertem Glaubersalz gesättigt werden. Dadurch scheidet sich ein Oel aus demselben ab, mit welchem man ebenso verfährt, wie oben vom Buchentheer angegeben ist.

Reichenbach's ursprüngliche Darstellung weicht nicht wesentlich von Simon's Methode ab; dagegen hat Calderini eine eigenthümliche Modification des Verfahrens angegeben, wonach der Theer zuvörderst an Kalk gebunden und die erhärtete Verbindung dann in einer eisernen Retorte so lange erhitzt wird, bis sich in der Vorlage statt der anfänglich weifsen Dämpfe gelbgefärbte zu zeigen beginnen. Das Destillat besteht aus Wasser und einem Oel. Letzteres scheidet man durch ein nasses Filter ab, auf welchem es zurückbleibt, und behandelt es dann mit Kalilauge, Schwefelsäure etc. ganz ähnlich, wie es oben bereits vorgeschrieben ist.

Nach Koene soll auch die Bereitung des Kreosots aus Steinkohlentheer[1]) ganz vortheilhaft seyn. Derselbe wird destillirt und das Destil-

[1]) Das meiste, gegenwärtig im Handel vorkommende Kreosot wird aus Steinkohlentheer gewonnen. Bei der Untersuchung mehrerer solcher für Kreosot verkaufter Produkte hat sich ergeben, dass bei weitem der gröfste Theil bei 185°

lat erst dann als kreosothaltig gesammelt, wenn es in Wasser untersinkt. Zuletzt wird es butterartig von einem Gehalte an Naphtalin, so dass man den Retortenhals erwärmen muss, um es in die Vorlage zu bringen. Das Product überlässt man einige Zeit der Ruhe, wodurch Naphtalin auskrystallisirt. Aus diesem wird zunächst durch Auspressen kreosothaltiges Oel gewonnen, darnach befreit man es von dem noch darin zurückgebliebenen Oele mittelst Holzessig, indem man bis zum anfangenden Schmelzen des Naphtalins erhitzt, dann erkalten und das Naphtalin wieder auskrystallisiren lässt. Aus der sauren Flüssigkeit wird das Oel durch Neutralisation mit kohlensaurem Kali abgeschieden, mit dem durch Auspressen des Naphtalins gleich anfangs erhaltenen vereinigt und nun weiter auf Kreosot bearbeitet.

Das reine Kreosot ist eine klare, farblose, ölige, vollkommen neutrale Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch und starkem Dispersionsvermögen. Es schmeckt äufserst beifsend, und erzeugt auf der Zunge einen weifsen Fleck. Ueberhaupt wirkt es desorganisirend auf die Oberhaut des Körpers ein. Sein specif. Gewicht ist bei $+ 20^0 = 1{,}037$, sein Siedepunkt $+ 203^0$. Es leitet die Elektricität nicht und erzeugt auf Papier einen verschwindenden Fleck. Ohne Docht lässt es sich schwer entzünden, brennt dann aber mit heller, stark rufsender Flamme. Von Wasser nimmt es bei $+ 20^0$ ein Zehntel seines Gewichts auf, dagegen löst das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur $1\frac{1}{4}$ Proc., bei $+ 100^0$ aber $4\frac{1}{2}$ Proc. Kreosot. Mit Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff ist es in allen Verhältnissen mischbar, ebenso mit concentrirter Essigsäure. Verdünnte löst davon in der Kälte 6 Proc., in der Wärme 10 Procent. An der Luft verändert es sich nicht, aber dem Einflusse oxydirender Mittel, wie Eisen und Platinoxydsalze, Goldchlorid, Mangansäure, ausgesetzt, verharzt es sich leicht. Behandelt man Kreosot mit einer Mischung von chlorsaurem Kalk und Salzsäure, so bildet sich, nach Laurent, Chloranil in gelben Schuppen. Von concentrirter Salpetersäure wird es mit einer an Explosion gränzenden Heftigkeit oxydirt. Schwache Salpetersäure bildet daraus ein Harz, das mit Ammoniak krystallisirbare, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Salze giebt. Bei längerer Einwirkung der Säure entsteht Trinitrophenylsäure nebst zwei anderen Säuren, wovon die eine in langen, gelben Blättern, die andere in kleinen gelben Nadeln krystallisirt. Laurent nennt sie Kreosotsäuren. — Schwefelsäure färbt sich mit Kreosot allmälig dunkelbraun, beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. Kalium oxydirt sich im Kreosot; wasserfreies Kali löst sich darin auf und verdickt dasselbe. Mit Kalihydrat zusammengebracht, löst es einen Theil wasserfreies Kali auf und lässt ein wasserhaltigeres Hydrat zurück. Aus einer concentrirten Auflösung von Kreosot in Kalilauge setzen sich nach einiger Zeit glänzende Blättchen von Kreosot-Kali ab, die sich leicht zu einem ölartigen Liquidum schmelzen lassen. In dieser Form erhält man die Verbindung

überdestillirt, auf welcher Temperatur sich der Siedepunkt fast constant erhält. 185^0 ist aber die Siedetemperatur des Phenyloxydhydrats (Phenylsäure), während die des Kreosots 19^0 höher liegt. Es ist daher zu vermuthen, dass das aus Steinkohlentheer bereitete, für Kreosot gehaltene Produkt, kein Kreosot, sondern vielmehr Phenyloxydhydrat ist, welches jenen in allen Eigenschaften so sehr gleicht, dass fast nur die Bestimmung des Siedepunktes oder die Analyse darüber Auskunft giebt, welche von beiden Verbindungen man unter Händen hat. — Es bleibt zu ermitteln, ob Kreosot überhaupt im Steinkohlentheer vorkommt. *H. K.*

auch, wenn eine sehr concentrirte Kalilauge von mehr als 1,38 angewendet wird. Gegen Natron verhält sich das Kreosot ebenso. Auch von Ammoniak wird es aufgelöst. Alle diese Verbindungen mit Alkalien färben sich unter Sauerstoffabsorption und allmäliger Zersetzung des Kreosots an der Luft gelb. Man erhält eine Verbindung von schwefelsaurem Kali mit Kreosot-Kali in glänzenden Schuppen, wenn das Kali in einer Lösung von Kreosot zum Theil mit Schwefelsäure neutralisirt wird. Mit Kalkhydrat verbindet es sich zu einer schmierigen Masse, die bald zu einem rosenrothen Pulver erstarrt. Die Barytverbindung ist schmierig, durchsichtig und wird nicht so leicht fest.

Das Kreosot löst Schwefel, Selen und Phosphor auf, besonders in der Wärme. Von den beiden ersteren scheidet sich ein Theil beim Erkalten wieder aus. Borsäure, die meisten krystallisirten Pflanzensäuren, ganz besonders auch Pikrinsalpetersäure, werden gleichfalls davon aufgelöst; ferner manche Salze, besonders essigsaure und einige salpetersaure Metallsalze; andere, wie Salpeter, Salmiak, Borax, schwefelsaures Kali, werden nicht davon angegriffen. Von organischen Substanzen werden ferner aufgenommen: die vegetabilischen Salzbasen, fette Oele, Campher, Harze, Farbstoffe, Indigo. Nicht auflöslich sind: Zucker, Gummi, Stärke, Kautschuk. Eigenthümlich ist die Wirkung des Kreosots auf die eiweifsartigen Körper. Sie werden sogleich davon coagulirt und faulen dann nicht mehr. Hierauf gründet sich die Anwendung des Kreosots zur Conservation des Fleisches. Man braucht dasselbe nur einigemal mit Kreosotwasser zu bestreichen, um es so haltbar zu machen, wie es durch das Räuchern zu werden pflegt, wobei freilich auch Kreosotdämpfe wirksam sind. Selbst faulendes Fleisch wird durch Kreosot im Fortgange der Fäulniss aufgehalten. Es trocknet blofs ein. Wegen seiner grofsen Dispersionskraft ist das Kreosot von Marx zu optischen Zwecken in Vorschlag gebracht. In der Heilkunde hat es Anwendung gefunden, um das von cariösen Zähnen herrührende Zahnweh zu stillen, auch wird es äufserlich bei stinkenden Wunden und innerlich bei der Lungensucht angewendet. Es dient endlich zur Conservation anatomischer Präparate. *Wp.*

Kreosotsäure s. Kreosot, S. 622.

Kressensamenöl. Die Samen der gemeinen Gartenkresse (*Lepidium sativum* L. und von *Lepidium campestre* R. Br., der Familie der Cruciferen angehörend), liefern, wenn sie zerstofsen, mit Wasser angefeuchtet und später der Destillation unterworfen werden, so wie die meisten dieser Familien angehörigen Pflanzensamen, welche untersucht sind (Pless[1]), ein schwefelhaltiges Oel. Die Gewinnung ist, obwohl die Samen eine nicht unbeträchtliche Menge Oel liefern, unbequem, weil sie mit einer Schleimhülle umgeben sind, die aufquillt und das Ganze in einen dicken Brei verwandelt. *Lepidium ruderale*, die stinkende Kresse, liefert, wenn man die Samen auf gleiche Weise behandelt, ein ganz ähnliches Oel. Das Oel ist nicht fertig gebildet in diesen Samen vorhanden, da sie selbst geruchlos sind, und Alkohol verhindert die Bildung, blofs in dem Kraut fand es Pless fertig gebildet. Man muss es zerstofsen, mit Wasser anrühren und bald darauf in gläsernen Gefäfsen destilliren, weil in kupfernen ein Theil des Oeles zersetzt, und Schwefelkupfer

[1]) Annalen der Chemie. Bd. LVIII. S. 39 u. f.

gebildet wird. Wenn man mit dem Destilliren lange wartet, erhält man kein Oel. Das rohe Oel besitzt eine gelbe Farbe, durch mehrmalige Rectification mit Wasser kann man es farblos erhalten, wird jedoch am Lichte bald wieder gefärbt. Für sich kann es, selbst im Oelbade, nicht rectificirt werden. Es ist schwerer als Wasser, von erfrischendem, etwas an Lauch erinnerndem, beifsendem Geschmack; die Dämpfe verursachen beim Einathmen Trockenheit im Schlund und Kopfweh. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; die Lösungen verändern Lackmuspapier nicht. Kalilauge und Ammoniak bringen keine sichtbare Veränderung daran hervor. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit rother Farbe löslich und scheidet sich bei vorsichtigem Wasserzusatz, wie es scheint, unverändert ab. In der weingeistigen Lösung entsteht durch Quecksilberchlorid ein weifser, durch Platinchlorid nach einiger Zeit ein pomeranzengelber Niederschlag. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul entsteht eine Fällung von schwarzem Schwefelquecksilber. Mit salpetersaurem Silberoxyd erhielt Pless einmal einen weifsen, ein andermal einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber. Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig darauf ein, und oxydirt den Schwefel zu Schwefelsäure. *V.*

Kreuzbeeren, Kreuzdornbeeren, *baccae rhamni catharticae s. spinae cervinae.* Die Früchte des gemeinen Kreuz- oder Wegdorns (*Rhamnus cathartica*), welche in der Pharmacie, zur Bereitung des Saft- oder Blasengrüns, so wie auch zur Darstellung von Schüttgelb und hin und wieder in der Färberei benutzt werden. Sie sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nur ungenügend bekannt. Im unreifen Zustande enthalten sie ein gelbgrünes saftiges Mark und liefern durch Pressen einen ebenso gefärbten Saft, welcher durch Alkalien tief grün wird. Diesen Saft benutzt man zur Darstellung des Saftgrüns, indem man ihn mit Alaun und zugleich Potasche, Kreide oder Magnesia vermischt und das Ganze durch Abdampfen in eine extractähnliche Masse verwandelt. Der Saft der reifen Beeren wird dagegen durch Alkalien gelb und durch Säuren roth; aus ihm soll öfter, durch Zusatz von Kreide, Schüttgelb bereitet werden. Nach Hubert enthält der Saft der Kreuzbeeren Essigsäure, Aepfelsäure, Zucker, gummöse, bei der Gährung des Safts verschwindende Substanz (Pectin?), grünen Farbstoff und Cathartin, welcher letztere Stoff den widrig bittern Geschmack der Beeren bedingt. Fleury[1]) hat aus den Kreuzbeeren einen gelben Farbstoff abgeschieden, den er Rhamnin nennt. Man erhält denselben, indem man die noch etwas grünen Beeren erst auspresst, dann das rückständige Mark mit Wasser auskocht und die Flüssigkeit heifs durchseiht. Beim Erkalten derselben scheidet das Rhamnin sich als krystallinische blumenkohlähnliche Masse aus, durch wiederholtes Auskochen des Marks kann noch mehr davon gewonnen werden. Um das erhaltene Rhamnin zu reinigen, wird es ausgepresst, dann wiederholt erst mit Wasser und darauf mit schwachem Weingeist macerirt und hierauf in heifsem Alkohol aufgelöst, woraus es dann krystallisirt. Lässt man — wie es in den Apotheken zur Bereitung des *syrup. rhamn. cathart.* geschieht — die zerstampften Beeren gähren, so sammelt sich ein Theil des Rhamnins auf der Oberfläche und kann in angegebener Art gereinigt werden, ob-

[1]) Pharm. Centralbl. 1842, p. 221.

gleich nicht so leicht, wie das aus dem Mark ausgezogene, weil es mit den Saftbestandtheilen verunreinigt ist. Auch aus dem Kreuzbeerensyrup scheidet es sich oft in kleinen Körnern oder in blumenkohlähnlichen Massen aus. Im reinen Zustande ist es von blassgelber Farbe, eigenthümlichem, wenig hervorstechenden Geschmack, in Aether, Alkohol und Wasser in der Kälte sehr wenig oder gar nicht löslich, in kochendem Alkohol leicht löslich, aus welchem es sich beim Erkalten als eine aufgequollene lockere Krystallmasse ausscheidet. Von Alkalien wird es mit schön gelber Farbe aufgelöst; Säuren schlagen es daraus wieder nieder. Von Salpetersäure wird es in der Wärme mit brauner Farbe aufgelöst. Dampft man diese Lösung ziemlich weit ab, so bilden sich beim Erkalten gelbe Krystalle, wie es scheint, von einer neu gebildeten Materie, und in der Mutterlauge ist Oxalsäure. *Schn.*

Kreuzstein s. **Harmotom**.

Kripin nennt **Berzelius** die von **Laurent** mit dem Namen Picryl belegte krystallinische Substanz, welche bei der Destillation von Bittermandelöl und Schwefelammonium nebst Picramyl, Lophin ff. übergehen, s. **Benzoylwasserstoff**, **Verwandlungen durch Schwefelammonium** im Supplement. *H. K.*

Krokonsäure (von κροκον, Safran), Zersetzungsproduct der Rhodizonsäure. Entdeckt von **L. Gmelin**[1]) (1824). Wahrscheinliche Formel $HO.C_5O_4$. Einige Chemiker verdoppeln diese Formel und betrachten die Krokonsäure als zweibasische Säure.

Die bei der Bereitung des Kaliums, vermittelst Weinstein und Kohle, aus dem Rauch sich abscheidenden grauen Flocken liefern das Material zur Darstellung dieser Säure. Man kann dieselbe Substanz, welche wahrscheinlich eine Verbindung von Kohlenoxyd mit Kalium ist, auch durch Erhitzen von Kalium in einem Strom von Kohlenoxydgas darstellen. Löst man diese Kaliumverbindung in wenig Wasser, oder lässt man dieselbe längere Zeit an feuchter Luft stehen und behandelt sie hierauf mit Wasser, so erhält man eine gelbe Lösung, welche beim Verdunsten an der Luft, oder bei gelinder Wärme goldgelbe Prismen von krokonsaurem Kali absetzt. Die Mutterlauge enthält viel oxalsaures nebst kohlensaurem Kali. Das krokonsaure Kali ist indessen nicht das unmittelbare Product der Einwirkung des Wassers auf das Kohlenoxydkalium. Es entsteht vielmehr anfangs ein cochenillerothes Pulver von rhodizonsaurem Kali, welches bei längerer Berührung mit Wasser (und Luft?) krokonsaures Salz liefert. Nach **Liebig**[2]) wird die Bildung der Krokonsäure durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\underbrace{3KO.C_7O_7}_{\text{Rhodizonsaures Kali.}} = \underbrace{KO.C_5O_4}_{\text{Krokonsaures Kali.}} + \underbrace{KO.C_2O_3}_{\text{Oxalsaures Kali.}} + KO.$$

Die Entstehung des kohlensauren Kali's, welches man stets in der Mutterlauge findet, rührt hiernach von einer Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft her, welche das freiwerdende Kali anzieht. Nimmt man

[1]) Annalen der Physik und Chemie. Bd. IV. S. 37.
[2]) Annalen der Physik. Bd. XXXIII. S. 95.

mit Gmelin an, dass zur Bildung von Krokonsäure aus Rhodizonsäure Luftzutritt nöthig ist, so könnte folgende Gleichung diese Zersetzung darstellen:

$$\underbrace{C_{14}O_{14}}_{\text{Rhodizonsäure.}} + O = \underbrace{C_{10}O_8}_{\text{Krokonsäure.}} + \underbrace{C_2O_3}_{\text{Oxalsäure.}} + \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Die Krokonsäure gewinnt man aus ihrem Kalisalze, indem man dasselbe mit absolutem Alkohol digerirt, welcher mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge von Schwefelsäure versetzt ist. Die filtrirte blassgelbe Lösung hinterlässt die Krokonsäure als lebhaft citronengelbes, feinkörniges Pulver. Beim freiwilligen Verdunsten ihrer wässerigen Lösung krystallisirt sie in pomeranzengelben, durchsichtigen Körnern. Sie schmeckt sauer und herb, und röthet stark Lackmus. In Aether und Alkohol ist sie löslich. Beim Erhitzen liefert sie eine leicht verbrennliche Kohle. Versucht man die Krokonsäure aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden, so erhält man eine braune Lösung, welche zu einer extractartigen, schwefelhaltigen Masse eintrocknet.

Ueber die Zersetzungen der Krokonsäure weifs man nur sehr wenig. Krokonsäure oder ihr Kalisalz wird von Salpetersäure unter lebhaftem Aufbrausen, welches durch Entwickelung von Stickoxydgas verursacht wird, zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst; beim Abdampfen hinterbleibt eine undeutlich krystallisirte, gelbweifse Masse, welche keine Oxalsäure, sondern eine andere, Bleizucker, Kalk- und Barytwasser in gelben Flocken, salpetersaures Quecksilberoxydul oder Silberoxyd weifs fällende Säure enthält. Durch Chlorgas wird die Lösung des krokonsauren Kali's gleichfalls entfärbt und die Flüssigkeit enthält ein krystallisirbares, sehr lösliches Salz, welches Quecksilberoxyd in der Wärme unter Entwickelung von Kohlensäure zu Metall reducirt. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird die Krokonsäure unter Bräunung und mit Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt. *Stkr.*

Krokonsaure Salze. Sie wurden von L. Gmelin, Liebig und Heller [1]) untersucht. Man kennt nur neutrale Salze der Krokonsäure, deren allgemeine Formel $MO . C_5O_4$ ist. Sie sind meistens gelb gefärbt, und auch die Salze derjenigen Oxyde, welche eine eigenthümliche Farbe besitzen, zeigen nicht die Farbe des Oxyds. Mehrere dieser Salze sind durch einen besonderen Metallglanz, der im reflectirten Lichte erscheint, ausgezeichnet. Bei gelinder Wärme verlieren sie ihr Krystallwasser, bei höherer Temperatur zersetzen sie sich zum Theil unter lebhaftem Sprühen und Verpuffen. Die Salze mit alkalischer Basis werden am besten durch directes Zusammenbringen von Säure und Basis dargestellt; die schwerer löslichen Salze kann man durch doppelte Zersetzung gewinnen; andere bereitet man durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von Krokonsäure mit dem essigsauren Metalloxyd.

Krokonsaures Aluminiumoxyd wird durch Kochen der alkoholischen Lösung der Säure mit essigsaurer Thonerde und Abdampfen als gelbe Krystallmasse erhalten, welche in Wasser und Alkohol löslich ist.

[1]) Journal für prakt. Chemie Bd. XII. S. 230.

Krokonsaures Ammoniak krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen der alkoholischen Lösungen in schönen, dunkelrothgelben Tafeln, welche sich in rosenartigen Drusen am Boden des Gefäfses absetzen.

Krokonsaures Antimonoxyd fällt als dicker, citronengelber Niederschlag nieder.

Krokonsaurer Baryt fällt beim Vermischen der Lösungen von krokonsaurem Kali und Chlorbarium als blassgelbes Pulver nieder. Er ist in Wasser und Weingeist unlöslich, wird aber von Salzsäure aufgenommen.

Krokonsaure Beryllerde, durch Kochen der alkoholischen Lösung der Säure mit essigsaurer Beryllerde dargestellt, bildet gelbe Krystalle, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Krokonsaures Bleioxyd: $PbO.C_5O_4$ (Heller). Beim Vermischen des Kalisalzes mit einer Bleilösung fällt ein schön gelbes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver nieder.

Krokonsaures Ceroxydul (lanthan- und didymhaltig). Cerlösungen geben mit krokonsaurem Kali einen schwachen gelben Niederschlag.

Krokonsaures Eisenoxydul. Durch doppelte Zersetzung wird es in dunkelbraunen Krystallen erhalten, welche blau schillern, und in Wasser und Alkohol löslich sind. Eisenoxydsalze geben dagegen undeutliche, sehr dunkle Krystalle.

Krokonsaures Kadmiumoxyd: $CdO . C_5O_4$ (Heller), wird durch doppelte Zersetzung als schön gelbes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver erhalten.

Krokonsaures Kali: $KO . C_5O_4 + 2 aq.$ (Liebig). Die Darstellung dieses Salzes ist im Art. Krokonsäure beschrieben worden. Es sind pomeranzenfarbige, durchscheinende, dünne Nadeln, deren Grundform eine rhombische Säule mit Winkeln von etwa 106° und 74° ist. Sie besitzen einen salpeterartigen Geschmack. Bei gelindem Erwärmen nimmt dieses Salz unter Verlust seines Krystallwassers eine blass citronengelbe Farbe an, bei stärkerem Erwärmen verglimmen die Krystalle plötzlich, ohne ihre Form zu verändern. In Weingeist ist das Salz nur wenig löslich, in absolutem Alkohol und in Aether unlöslich. In heifsem Wasser löst es sich reichlich und scheidet sich beim Erkalten zum gröfseren Theil wieder ab.

Krokonsaurer Kalk. Durch Vermischen von krokonsaurem Kali und Chlorcalcium erhält man nach einiger Zeit viele citrongelbe, körnige Krystalle (Gmelin). Durch Zusatz von Chlorcalciumlösung zu einer Lösung der Säure erhält man plattgedrückte, gelbe Prismen, mit zugespitzten Endflächen, die durchscheinend und in Wasser sowie in Alkohol in geringer Menge löslich sind (Heller).

Krokonsaures Kobaltoxyd, durch doppelte Zersetzung erhalten, erscheint in dunkelbraunen Krystallen, die einen starken, schön violetten Metallglanz in reflectirtem Lichte zeigen. In Wasser und Alkohol ist es löslich.

Krokonsaures Kupferoxyd: $CuO . C_5O_4 + 3 aq.$ (Gmelin[1]). Die wässerige Lösung von krokonsaurem Kali setzt beim Vermischen mit einer Kupferoxydlösung nach kurzer Zeit Krystalle dieses Salzes ab,

[1]) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. XXXVII. S. 58.

die man mit kaltem Wasser wäscht. Die Grundform der Krystalle ist eine grade rhombische Säule mit Winkeln von 72° und 108°, sie sind nach der Richtung der Seitenflächen spaltbar (Blum). Die Flächen sind, in reflectirtem Lichte gesehen, lebhaft dunkelblau, fast metallischglänzend; in durchfallendem Lichte erscheinen die Tafeln bräunlichpomeranzengelb. Das Pulver derselben ist lebhaft und intensiv citronengelb gefärbt. In kaltem Wasser ist das Salz wenig löslich, leichter in heifsem. Es verliert bei 100° 2 Aeq. Krystallwasser, das dritte Aeq. geht auch bei 162° noch nicht weg.

Krokonsaures Lithion wird beim Abdampfen als lichtgelbe Salzmasse erhalten, welche nicht krystallisirt und in Wasser und Alkohol löslich ist.

Krokonsaure Magnesia. Versetzt man eine Lösung von krokonsaurem Kali mit phosphorsaurer Talkerde und verdunstet die Lösung durch Sonnenwärme, so erhält man schöne, gelbe, durchsichtige Krystalle. Mit schwefelsaurer Talkerde erhält man dunkler gefärbte, längliche rhombische Prismen (Heller).

Krokonsaures Manganoxydul, aus der alkoholischen Lösung der Säure und essigsaurem Manganoxydul dargestellt, krystallisirt in schmutzig gelben, etwas metallisch-blau glänzenden Krystallen. Ist in Wasser und Alkohol löslich (Heller).

Krokonsaures Natron krystallisirt schwierig in rhombischen Prismen. Diese besitzen eine schön goldgelbe Farbe und verlieren in der Wärme ihr Krystallwasser. In Wasser ist dieses Salz leicht löslich und etwas löslich in Alkohol (Heller).

Krokonsaures Nickeloxyd, lichtbraune, in Wasser und Alkohol lösliche Körnchen.

Krokonsaures Quecksilberoxydul und -oxyd gewinnt man durch doppelte Zersetzung als gelbe in Wasser und Alkohol unlösliche Pulver. Das Oxydulsalz löst sich in Salpetersäure schwieriger als das Bleisalz.

Krokonsaures Silberoxyd wird durch doppelte Zersetzung aus dem Kalisalz als rothgelbes Pulver erhalten, das im Lichte braun wird. In Wasser ist es etwas löslich. Der Niederschlag enthält viel Kali und ist daher vielleicht ein Doppelsalz.

Krokonsaurer Strontian wird durch doppelte Zersetzung aus dem Kalisalz in blätterigen, durchsichtigen Krystallen erhalten. Das Salz ist in Wasser löslich.

Krokonsaures Uranoxyd schiefst in gelbrothen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallen an (Heller).

Krokonsaures Wismuthoxyd fällt als hellgelbes Pulver nieder.

Krokonsaures Zinkoxyd wird wie das Manganoxydulsalz in schön gelben Krystallen erhalten, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

Krokonsaures Zinnoxydul ist ein pomeranzengelbes Pulver.

Krokonsaure Zirkonerde wird auf gleiche Weise, wie das Beryllerdesalz, in gelben, durchsichtigen Krystallen erhalten, welche in Wasser und Alkohol löslich sind. *Stkr.*

Krokydolith (von κροκος, Flocke, und λιθος, Stein, in Bezug auf die meist lockere, faserige Beschaffenheit dieses Minerals), auch

Blau-Eisenstein; nicht zu verwechseln mit Blau-Eisenerz (Vivianit). Stromeyer[1]) untersuchte einen faserigen (I.) und einen dichten (II.) Krokydolith, und fand dieselben folgermaafsen zusammengesetzt:

	I.	II.
Kieselerde . . .	50,81 . . .	51,64
Eisenoxydul . .	33,88 . . .	34,28
Talkerde . . .	2,32 . .	2,64
Kalkerde . . .	0,02 . . .	0,05
Natron	7,03 . . .	7,11
Manganoxydul . .	0,17 . . .	0,02
Wasser	5,58 . . .	4,01
	99,81	99,75.

Das Mittel aus beiden Analysen führt zu der Sauerstoff-Proportion:

$$\begin{array}{cccc} Si\,O_3 & Fe\,O & NaO, MgO & HO \\ 26{,}60 : & 7{,}56 : & 2{,}83 : & 4{,}27 \end{array}$$

aus welcher man den Ausdruck

$$3\,Na\,O\,.\,4\,Si\,O_3 + 3\,(3\,Fe\,O\,.\,2\,Si\,O_3) + x\,HO$$

abgeleitet hat. Diese Formel kann nicht eben auf Wahrscheinlichkeit der Gestalt Anspruch machen, und man geräth überdiess bei dem Unterbringen des Wassergehaltes in Verlegenheit. Versuchen wir daher, was die neuere Theorie der Formelbildung hier zu leisten vermag (s. Isomorphismus, polymerer). Rechnet man das Wasser zu den Basen und setzt $3\,HO = Fe\,O$, $Mg\,O$ u. s. w., so resultirt das Sauerstoffverhältniss $Si\,O : (RO) = 26{,}60 : 11{,}81$, also mit so gut wie mathematischer Schärfe $= 9 : 4$ (welches nämlich $26{,}60 : 11{,}82$ erfordern würde). Dies führt zu dem einfachen Ausdrucke

$$(RO)\,.\,Si\,O_3 + 3\,(RO)\,.\,2\,Si\,O_3$$

d. h. zur Hornblende-Formel. Hiernach wäre der Krokydolith also nichts als eine wasserhaltige Hornblende, charakterisirt durch einen vorherrschenden Gehalt an Eisenoxydul und Natron; mit anderen Worten: nichts als ein wasserhaltiger Arfvedsonit. Dieses Resultat, zu welchem wir durch unsere Theorie gelangten, erhält durch folgende Thatsache ihre volle Bestätigung. Hausmann sagt in seinem Handbuche der Mineralogie (Th. II, S. 745): »Die faserige Varietät (des Krokydolith) findet sich im Zirkonsyenit von Stavern im südlichen Norwegen, und kommt darin mit Arfvedsonit innig verwachsen vor, mit dessen chemischer Zusammensetzung der Krokydolith nahe verwandt ist« [2]). Es giebt Stücke von diesem Fundorte, in welchen ein vollkommener Uebergang beider Mineralien in einander zu beobachten ist. Krokydolith verhält sich daher zu Arfvedsonit, wie Aspasiolith zu Cordierit, wie harter Malakolith zu weichem Malakolith u. s. w. (s. Isomorphismus, polymerer). Die grofse Anzahl der Fälle, in welchen die ältere Formelbildungs-Theorie von der neueren besiegt wird, ist hierdurch um ein sehr instructives Beispiel vermehrt[3]).

Der Krokydolith ist von blauer, sein Pulver von lavendelblauer Farbe.

[1]) Annalen der Chemie, Bd. XXIII, S. 153.

[2]) Arfvedsonit, nach v. Kobell, = 49,27 Kieselerde, 2,00 Thonerde, 36,12 Eisenoxydul, 8,00 Kali, 1,50 Kalk, 0,42 Talkerde, 0,62 Manganoxydul, 0,24 Chlor.

[3]) Durch ein Versehen wurde im Art. Isomorphismus (S. 186) die Formel des Krokydolith unrichtig angeführt.

Specif. Gew. = 3,2 — 3,3 (das des Arfvedsonit = 3,44). Von Säuren wird er nicht merklich angegriffen, noch wird dadurch die Farbe seines Pulvers verändert. Hausmann[1]) unterscheidet einen asbestartigen, faserigen und erdigen Krokydolith. Die parallel laufenden Fasern der ersten Art lassen sich bis zu den feinsten Fäden zertheilen, wobei sich höchst zarte, der Seide ähnliche Flocken bilden. Eine sehr merkwürdige Eigenschaft dieser Fasern ist ihre grofse absolute Festigkeit, wodurch sich der Krokydolith vor allen anderen faserigen Fossilien im hohen Grade auszeichnet. Nach Versuchen von Hausmann und Henrici zerriss ein daraus gearbeiteter Cylinder von 0,04 Zoll engl. Durchmesser erst bei einer Belastung von nahe 100 hannov. Pfunden. Aus gemeinem Asbest gearbeitete Cylinder von 0,07 Zoll engl. Durchmesser zerrissen dagegen schon bei einem Gewichte von 11 — 12 Loth. Ein solcher Cylinder, aus Fasergyps von Ilefeld angefertigt, vermochte nicht 5 Pfund zu tragen. Zarte Fasern des asbestartigen Krokydoliths lassen sich vielmals hin und her biegen, es lassen sich sogar Knoten daraus schürzen, ohne dass der Zusammenhang aufgehoben wird. Es hat in der That den Anschein, als ob die Festigkeit des metallischen Eisens in diesem Silikate seines Oxyduls nicht ganz erloschen sey! — Der asbestartige Krokydolith findet sich, begleitet von Eisenkiesel und Magneteisenstein, in der Gegend des Oranjeflusses in Südafrika. Er kommt hier, auf Lagern oder Gängen, in starken Platten vor, in denen die dünnstänglich abgesonderten Fasern gegen die Hauptbegränzungsebenen schiefwinklich, etwa unter 106° und 74° gerichtet sind. Die erdige Abänderung wird, nach Lichtenstein, ebenfalls in jener Gegend gefunden, und zwar — in Begleitung von würfligen Brauneisenstein-Afterkrystallen — nesterweise im Thonschiefer, in den der Krokydolith wie verflöfst erscheint. Des norwegischen Fundortes der faserigen Varietät ist bereits oben gedacht worden. Ferner wird Grönland als Fundort des (faserigen und erdigen) Krokydolith angegeben. Nach Hausmann dürfte auch der sogenannte faserige Siderit von Golling im Salzburgischen nichts als Krokydolith seyn, so wie wahrscheinlich auch gewisse indig- und lavendelblaue Beschläge auf Hornblendegestein, Basalt u. s. w. hierher zu rechnen sind. — Hausmann deutet an, dass die erwähnten physischen Eigenschaften des asbestartigen Krokydolith vielleicht zu nützlichen Anwendungen desselben führen können. Die erdige Abänderung wird am Cap als Farbematerial benutzt. *Th. S.*

Kropfschwamm heifsen die Bruchstücke und Abfälle des Meerschwamms, besonders der gröberen Art, welche Pferdeschwämme genannt werden. Wegen ihres Gehalts an Brom- und Jodverbindungen werden sie im verkohlten Zustande als Mittel gegen den Kropf gebraucht. Diese Verbindungen lassen sich zum Theil durch kochendes Wasser aus dem Schwamm ausziehen, die gröfsere Menge wird aber erst nach Verkohlung desselben von Wasser aufgelöst. *Wp.*

Krummholzöl wird, wie das Kienöl, aus den Zweigen von *Pinus pumila* (*P. Mughos Scop.*), einer auf den höchsten Rücken der Gebirge (Carpathen) wachsenden Nadelholzart, gewonnen. Es kommt in seinen Eigenschaften mit dem Kienöl und dem Terpenthinöl überein. *V.*

[1]) Handb. d. Min., Th. II, S. 743.

Kryolith (von κρυος, Eis, also Eisstein) wurde ein zuerst durch Schumacher im Jahre 1795 bekannt gewordenes grönländisches Mineral benannt, weil dasselbe nicht allein durch sein Aussehen, sondern auch durch seine leichte Schmelzbarkeit an Eis erinnert. Es ist von Klaproth, Vauquelin, Berzelius[1]) und Chodnew[2]) analysirt worden. Die beiden erstgenannten Chemiker erhielten, aus Mangel guter Methoden, unrichtige Resultate. Nach Berzelius und Chodnew besteht es aus

	Berzelius.		Chodnew.
Aluminium . .	13,00	= 24,40 Thonerde	24,83
Natrium . . .	32,93	= 44,25 Natron	43,89
Fluor	54,07		0,83 MgO, MnO
	100,00		

welches sehr genau der Formel $3(NaF) + Al_2F_3$ entspricht. — Die reinste Art des Kryolith ist halbdurchsichtig und schneeweifs; glasglänzend auf dem Bruche. Specif. Gew. = 2,953 (Karsten). Härte zwischen Steinsalz und Kalkspath. Schmilzt schon an der Lichtflamme. In Borax und Phosphorsalz leicht auflöslich. In gröfserer Menge mit Borax geschmolzen, erhält man eine Masse, in welcher sich, nach v. Wörth's Beobachtung, bei der Abkühlung kubische Krystalle bilden. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Kryolith unter Entwickelung von Flusssäuredämpfen zersetzt und aufgelöst. Salzsäure löst ihn nur theilweise auf. — Krystallform: rhombisch. Krystall-Individuen kommen, in Gestalt von rechtwinkeligen Parallelepiden, nur sehr selten vor. Spaltbar nach drei auf einander rechtwinkeligen Richtungen. — Der von Giesecke entdeckte und bisher einzige Fundort des Kryolith ist zu Ivikaet an der Südseite des Arksud-Fjord, gegen 30 Meilen von der Colonie Julianeshaab. Das Mineral bildet hier Lager von geringer Mächtigkeit im Gneuse, und wird von Quarz, Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies, Eisenglanz, Spatheisenstein und Brauneisenstein begleitet. Quarz und Spatheisenstein finden sich mitunter im Kryolith eingewachsen. In der Nähe dieses Fundortes setzen Gänge auf, welche Quarz, Zinnstein, Wolfram, Arsenikkies, Schwefelkies und Steinmark führen[3]). — Ein neuerlich von Hermann und Auerbach bei Miask im Ilmengebirge entdecktes, und von ihnen Chiolith (von χιος, Schnee, also Schneestein) benanntes Mineral steht dem Kryolith in mehrfacher Beziehung sehr nahe. Aus den von Hermann, Chodnew, v. Wörth und Rammelsberg angestellten Untersuchungen desselben[4]) geht hervor, dass es zwei chemisch verschiedene Arten des Chiolith giebt, welche in ihren physischen Eigenschaften fast identisch erscheinen. Die eine Art ist von der Zusammensetzung $3(NaF) + 2Al_2F_3$, die andere $2(NaF) + Al_2F_3$. Der einzige merkbare physische Unterschied zwischen beiden besteht darin, dass erstere ein specif. Gew. von 2,842 — 2,898, letztere dagegen von 3,00 (nach 4 Bestimmungen) besitzt. Der Chiolith schmilzt noch leichter als der Kryolith, verhält sich übrigens gegen Reagentien ganz wie dieser. *Th. S.*

[1]) Vet. Acad. Handl., 1823, S. 315.
[2]) Verhandl. d. K. Russ. mineral. Ges., 1845—46, S. 208.
[3]) Jameson, on Cryolite. Mem. of the Werner. Soc. I, p. 465.
[4]) Man sehe Rammelsb. Handwörterb.

Kryometer, von κρυος (Frost) und μετρον (Maafs); also Frostmesser. Diesen Namen hat zuerst Flaugergues einer von ihm empfohlenen physikalischen Geräthschaft beigelegt. Er versuchte nämlich die mittlere Stärke der Kälte während einer gewissen Zeit aus der Eismenge abzuleiten, die in derselben Zeit in einem mit Wasser gefüllten Gefäfse gebildet wurde; die hierzu eingerichtete, dem Zwecke jedoch nur wenig entsprechende Messvorrichtung nannte er Kryometer.

Dieselbe Bezeichnung wählte vor einigen Jahren Pleischl [1]) für ein Thermometer für niedrige Temperaturen, welches anstatt Quecksilber oder Alkohol, Schwefelkohlenstoff enthält, der mit etwas Jod violett gefärbt ist. Nach seinen Versuchen ist der Gang dieses Instrumentes bei niedrigen Temperaturen mit dem des Quecksilberthermometers fast genau übereinstimmend. Dieser Angabe widersprechen jedoch neuere Erfahrungen von Pierre [2]), wonach unter zwölf verschiedenen Flüssigkeiten, die zur Füllung von Thermometern benutzt wurden, der Schwefelkohlenstoff nächst dem Wasser sich am wenigsten regelmäfsig ausdehnt. Dem Quecksilberthermometer, welches zwischen — 36° und + 100° bekanntlich mit dem Luftthermometer übereinstimmt, kommen in Beziehung auf Gleichmäfsigkeit des Ganges, Thermometer, welche Schwefeläther, Aethylchlorür oder Methylbromür enthalten, am nächsten und empfehlen sich also vorzugsweise zur Bestimmung von Temperaturen, die unter den Gefrierpunkt des Quecksilbers hinabgehen. *B.*

Kryophor s. **Chryophor**. Bd. II. S. 285.

Krystall heifst jeder feste, leblose Körper, welcher eine wesentliche (mit seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften in Zusammenhang stehende) und regelmäfsige (durch ebene Flächen, welche nach einem bestimmten Symmetriegesetz geordnet sind, begränzte) Gestalt besitzt. Das Wesentliche der Form unterscheidet den Krystall von einer künstlich dargestellten regelmäfsigen Form; die Begränzung durch ebene Flächen von dem amorphen Zustand. Charakteristisch für Krystalle ist es, dass sie meistens nach gewissen Richtungen hin vorzugsweise wenig Zusammenhang haben (nach diesen Richtungen spaltbar sind), und, sofern sie nicht einer der im Folgenden als reguläre bezeichneten Formen angehören, das Licht doppelt brechen.

Die Bildung von Krystallen, das Krystallisiren, findet seltner statt bei festen aber bisher unkrystallinischen Körpern, ohne dass der Aggregatzustand vorher verändert wurde (amorpher Schwefel, amorpher Zucker werden allmälig zu einem Aggregat kleiner Krystalle). Gewöhnlich, und unter Entstehung gröfserer und deutlicherer Krystalle, findet das Krystallisiren statt, indem ein Körper aus dem elastisch-flüssigen oder dem tropfbar-flüssigen Zustand in den festen langsam übergeht. Durch Erkältung der Dämpfe von Schwefel oder arseniger Säure werden Krystalle dieser Substanzen gebildet. Krystalle entstehen aus tropfbar flüssigen Körpern, falls dieser Aggregatzustand nur durch Wärme hervorgebracht war, bei Abkühlung (Wismuth, Schwefel); falls er durch Anwendung eines Lösungsmittels hervorgebracht war, bei Abkühlung der bei höherer Temperatur gesättigten Lösung (Schwefel aus der Lösung in

[1]) Annalen der Physik, Bd. LXIII, S. 115.

[2]) Annales de Chim. et de Phys. [3], T. XV, p. 394.

Schwefelkohlenstoff), oder bei Entziehung des Lösungsmittels durch Verdampfung (Chlornatrium aus der wässerigen Lösung) oder durch eine andere Substanz (Chlornatrium aus der wässerigen Lösung bei Zusatz von Chlorcalcium).

Es bilden sich im Allgemeinen um so weniger und um so gröfsere Krystalle aus, je langsamer die Ausscheidung fester Substanz aus dem flüssigen Zustand vor sich geht. Den Umstand, dass die Ausscheidung fester Substanz aus einer gesättigten Lösung vorzugsweise an gleichartiger Substanz, z. B. einem hineingetauchten gleichartigen Krystall, stattfindet, benutzt man, um Krystalle wachsen zu lassen, und um nach Einer Seite hin ausgebildete Krystalle ringsum durch Krystallflächen begränzen zu lassen. Soll ein Krystall in einer Lösung, welche freiwilliger Verdunstung ausgesetzt ist, gleichmäfsig wachsen, so ist öfteres Wenden desselben nothwendig, da er an dem Boden des Gefäfses aufliegend sich vorzugsweise nach neben vergröfsert. Will man unvollständige Krystalle vervollständigen, so drückt man passend ihre ausgebildete Seite in Wachs ein, so dass nur die zu vervollständigende Seite mit der Flüssigkeit in Berührung ist. Lässt man ein Lösungsmittel auf einen Krystall einwirken, so dass seine Kanten und Ecken abgestumpft werden, und ihn dann wieder etwas wachsen, so zeigen sich häufig neue Flächen an der Stelle der vorherigen Kanten und Ecken. *Kp.*

Krystallin I. hat man die eiweifsartige Substanz genannt, aus welcher die Krystalllinse des Auges besteht. Dieselbe quillt in Wasser auf und löst sich langsam zu einer schleimigen Flüssigkeit, welche durch Alkohol präcipitirt wird. In kochendem Spiritus löst sie sich zum Theil wieder auf, scheidet sich aber beim Erkalten wieder ab. Beim Erhitzen lässt die Auflösung des Krystallins ein milchichtes Coagulum fallen; die Gerinnung tritt hierbei später ein als beim Albumin, indem die Flüssigkeit erst bei 73^0 zu opalisiren anfängt und bei 93^0 coagulirt. Durch Essigsäure wird die Krystallinlösung getrübt und gerinnt dann schon bei 50^0; wird die Essigsäure genau mit Ammoniak gesättigt, so trübt sich die Flüssigkeit stark. Mineralsäuren und Metallsalze wirken auf Krystallin wie auf Eiweifs.

Die procentische Zusammensetzung des Krystallins ist von Mulder und Rüling folgendermafsen gefunden:

	Mulder.	Rüling.
C	54,5	54,2
H	6,9	7,1
N	16,5	37,5 (N + O)
O, S	22,1	
S		1,2
	100,0	100,0

Den Schwefelgehalt im Krystallin von Ochsen bestimmte Rüling zu 1,227, den aus gemischten Krystalllinsen von Ochsen, Kälbern und Schweinen zu 1,003. *Fr.*

Krystallin II., syn. mit Anilin, s. d. Suppl., S. 236.

Krystallographie ist die Lehre von den äufseren Gestaltungsverhältnissen der Krystalle, d. h. von den Symmetriegesetzen, nach welchen die Krystalle durch Flächen begränzt sind.

Aufser den *Flächen* beachtet man an den Krystallen als Begränzungselemente noch die *Kanten* und die *Ecken*; in ersteren stofsen zwei, in letzteren drei oder mehr Flächen zusammen.

Man unterscheidet *gleichartige* Begränzungselemente von *ungleichartigen*. Flächen sind gleichartig, wenn sie gleiche Form und Lage haben; Kanten, wenn bei gleicher Lage die Flächen unter demselben Winkel in ihnen zusammenstofsen; Ecken, wenn sich an dem einen dieselben Flächen und Kanten vorfinden, wie an dem anderen. Fig. 29 hat nur gleichartige Flächen, gleichartige Kanten und gleichartige Ecken, Fig. 30 hat nur gleichartige Flächen und nur gleich-

Fig. 29.

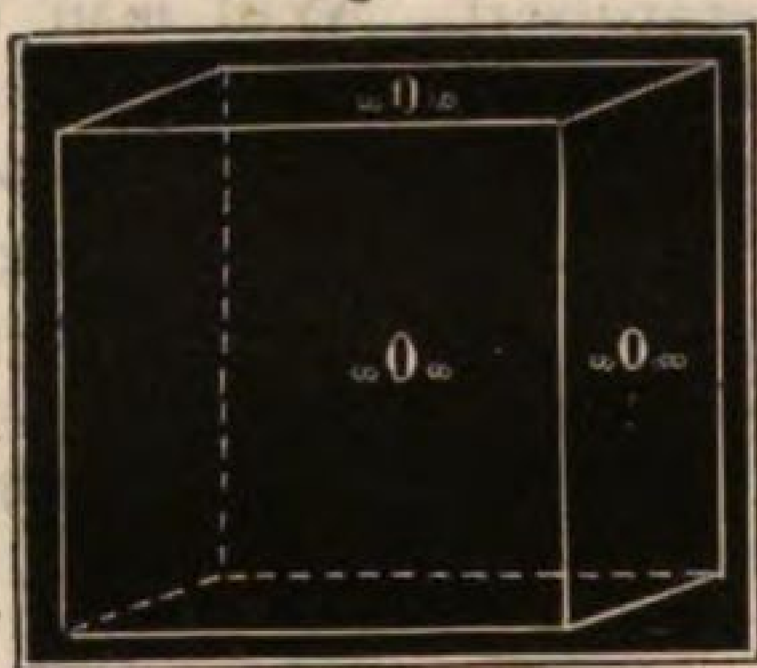


Fig. 30.

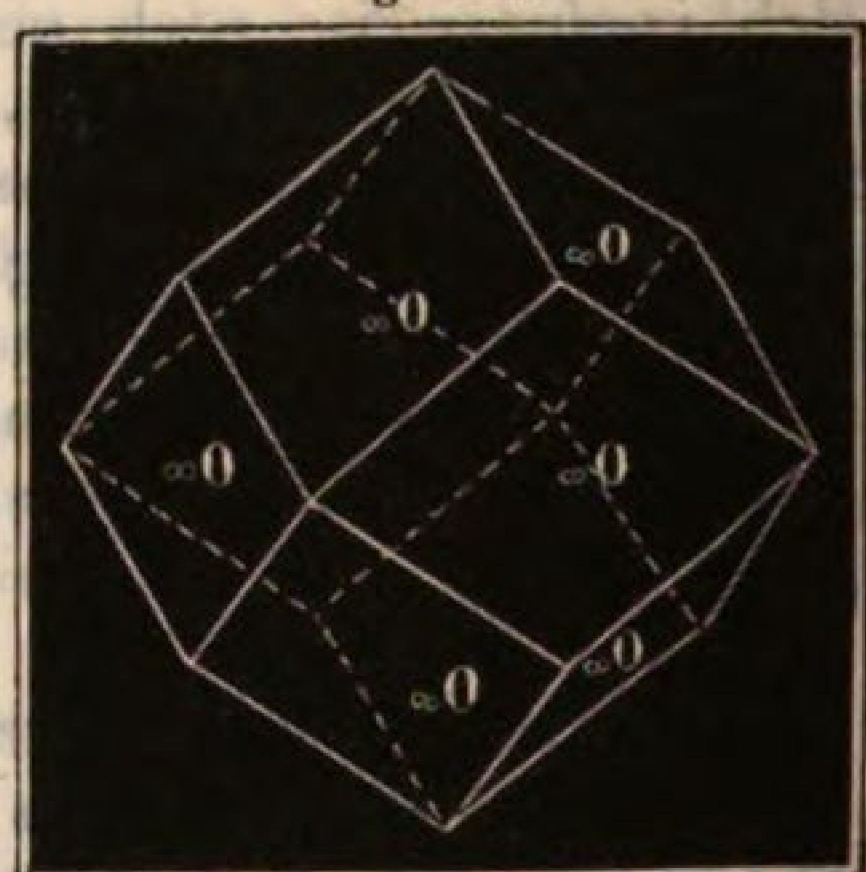
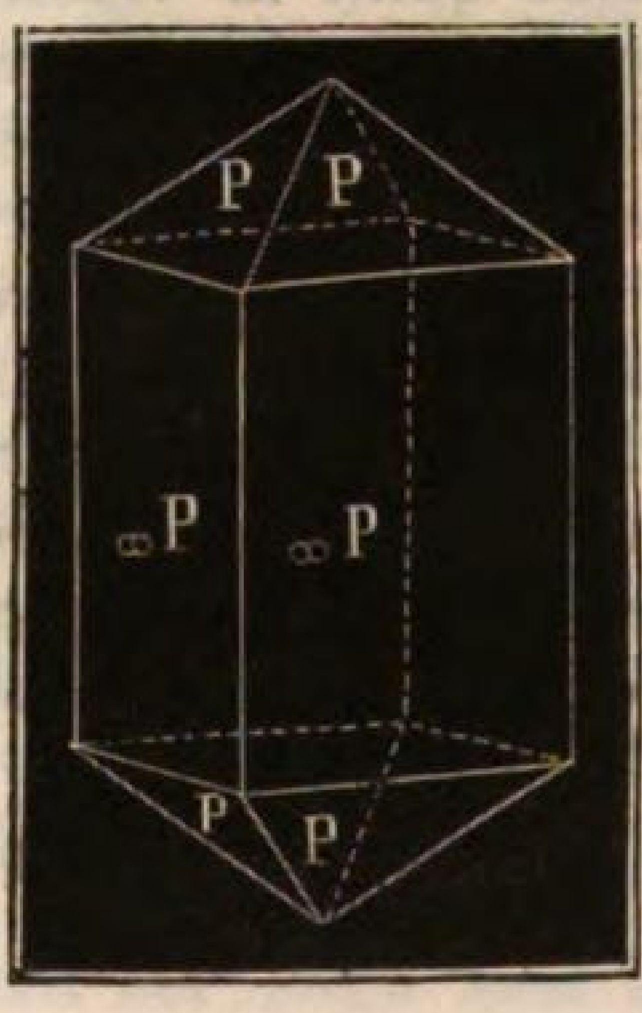
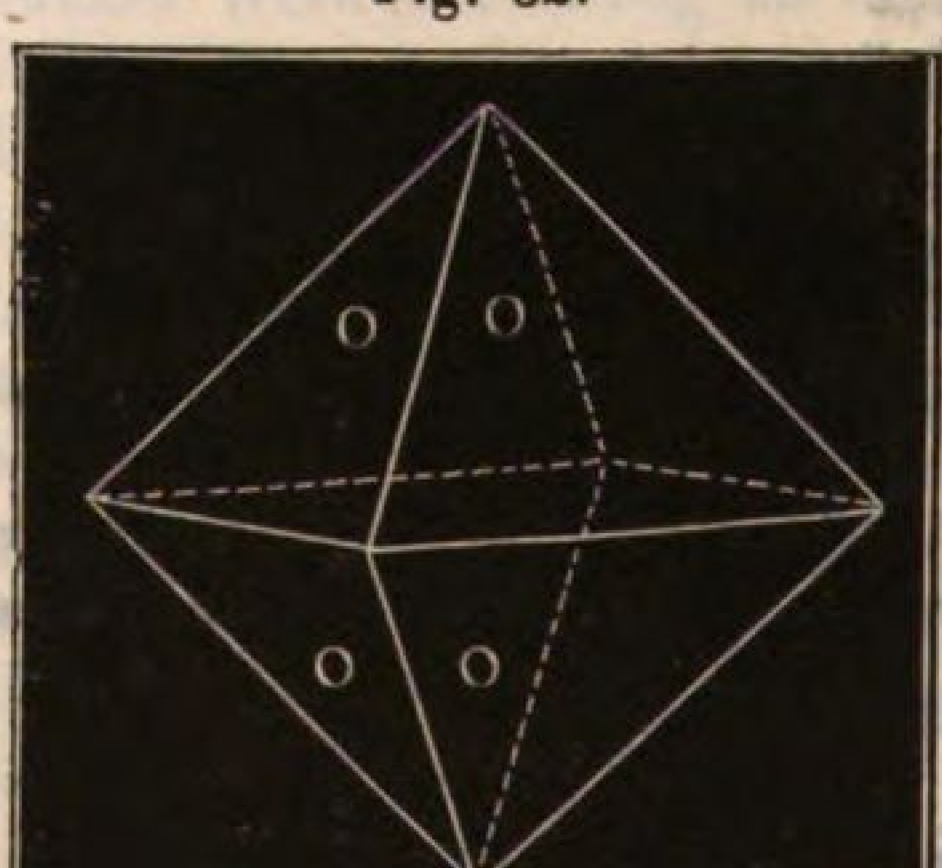


Fig. 31.



artige Kanten, aber zweierlei Ecken (die vierflächigen, d. h. wo vier Flächen zusammentreffen, sind unter sich gleichartig, aber nicht mit den dreieckigen); in Fig. 31 sind ungleichartige Flächen (dreieckige und viereckige), ungleichartige Kanten (1. die von je zwei dreieckigen, 2. die von je einer dreieckigen und einer vierflächigen, und 3. die von je zwei vierflächigen gebildeten) und ungleichartige Ecken (zwei, oben und unten, werden durch vier gleichartige Kanten gebildet; an jedem der acht anderen, gleichfalls vierflächigen, finden sich dreierlei Kanten) zu sehen.

Fig. 32.



Einfache Formen nennt man solche, an welchen sich nur gleichartige Flächen vorfinden, wie z. B. Fig 32 und 33; *zusammengesetzte Formen* oder *Combinationen* diejenigen, an welchen ungleichartige Flächen vorhanden sind, wie z. B. Fig 34 und 35. Die Combinationen sind aus denjenigen einfachen Formen zusammengesetzt, welche entstehen, wenn man die eine oder die andere Art gleichnamiger Flächen an der Combination bis zum Verschwinden der an-

deren vergröfsert denkt. Fig. 37 ist ein Combination; denkt man sich

Fig 33.

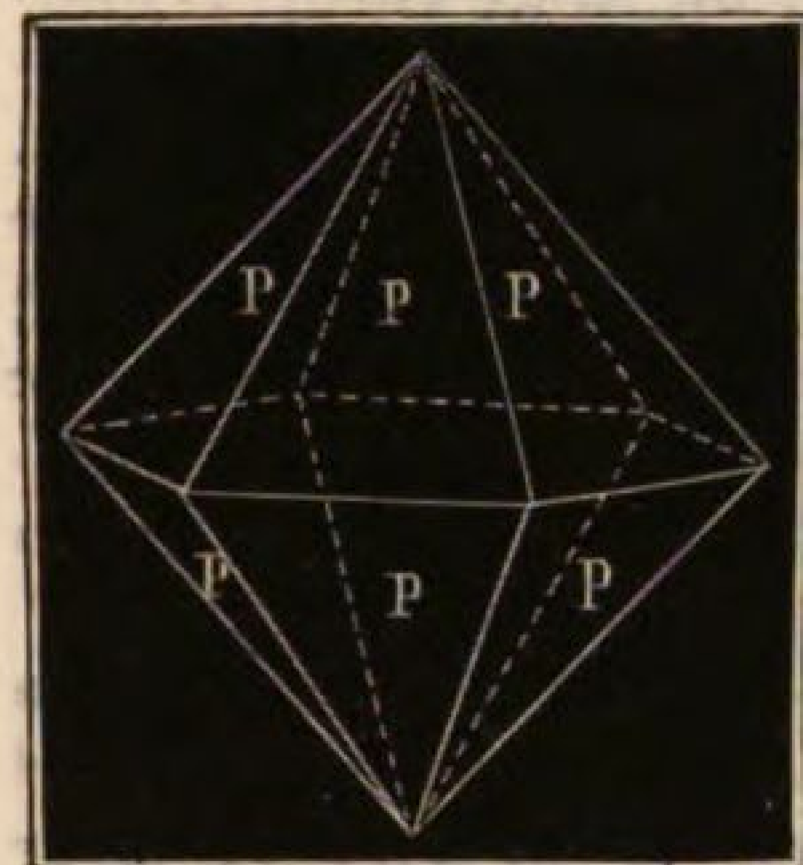


Fig. 34

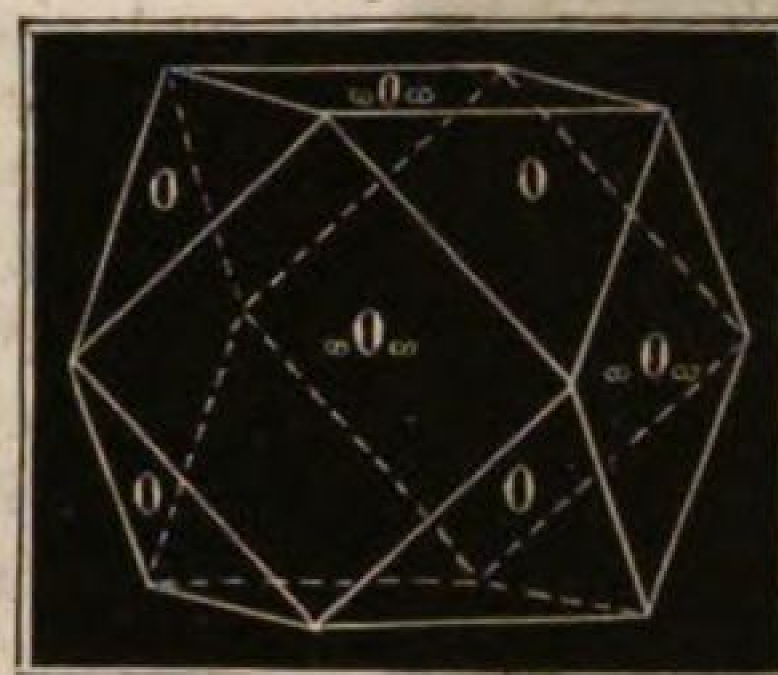


Fig. 35.

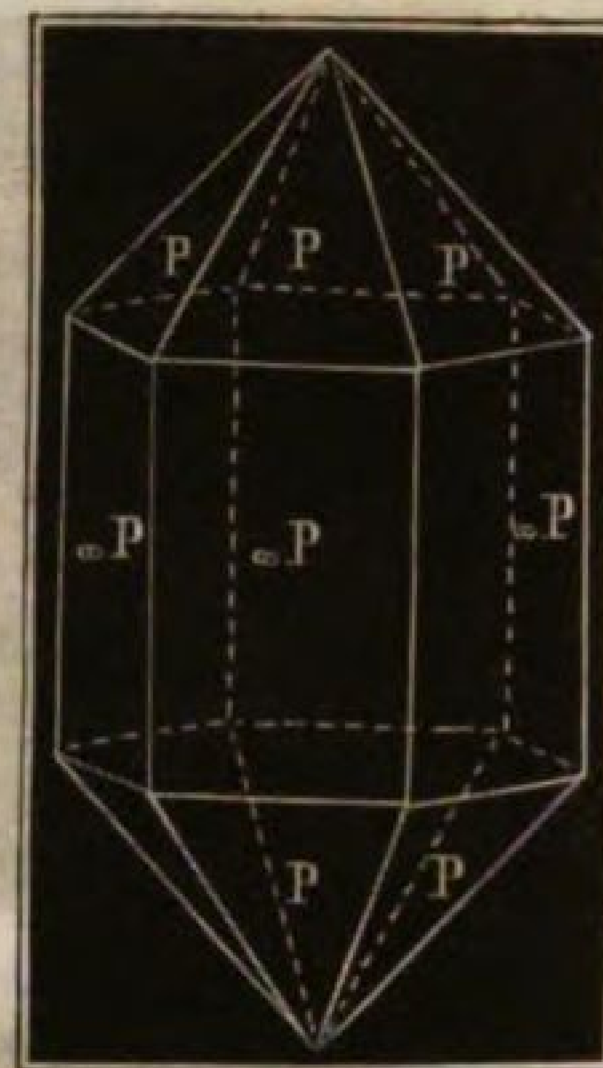


Fig. 36.

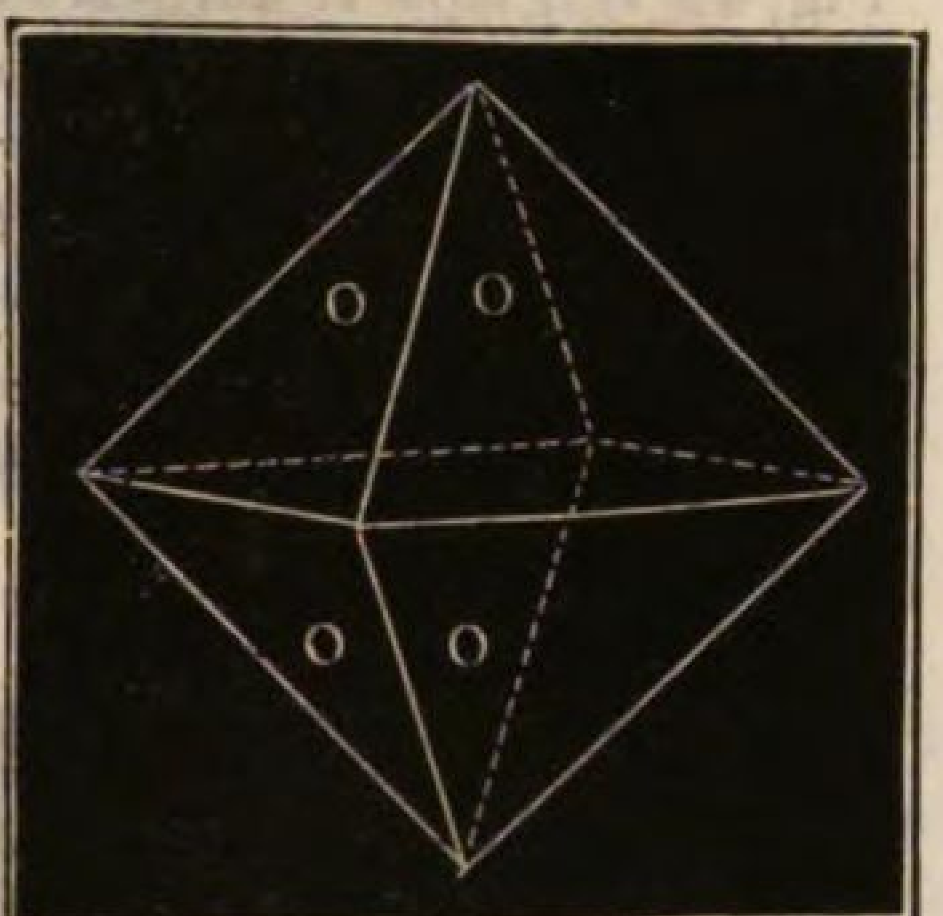


Fig. 37.

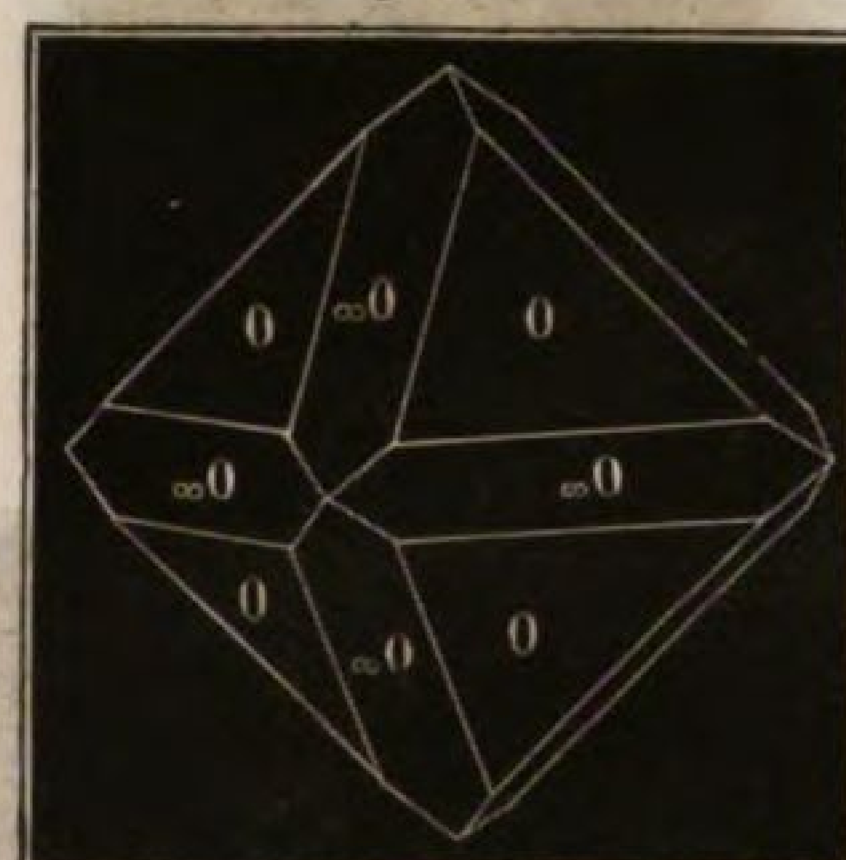
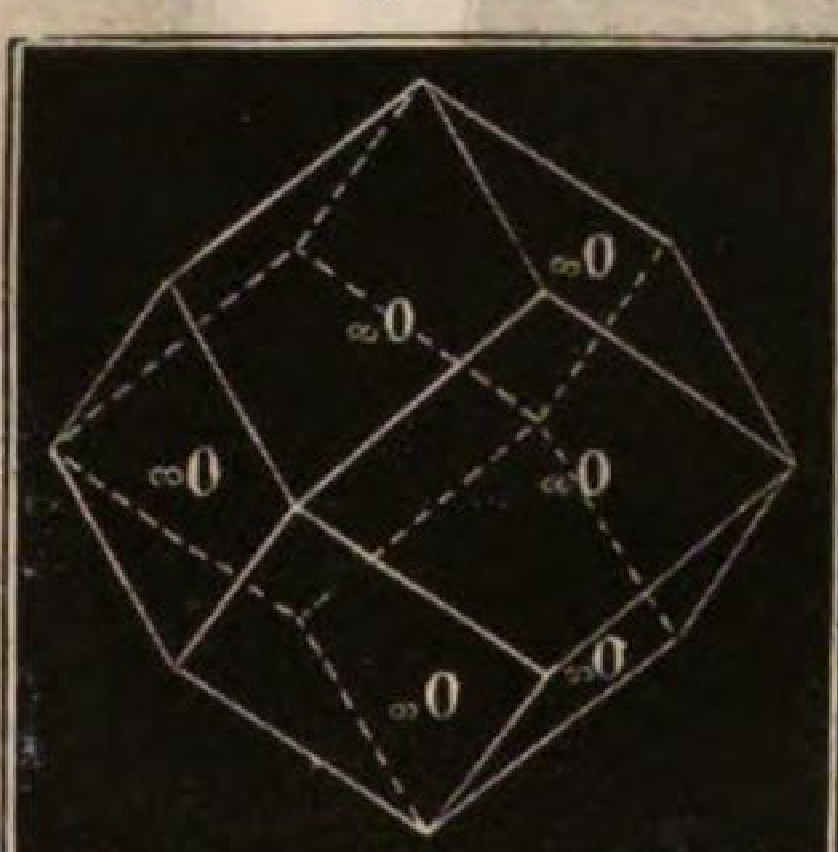


Fig. 38.



die mit 0 bezeichneten Flächen vergröfsert, so entsteht Fig. 36; denkt man sich die mit ∞0 bezeichneten Flächen vergröfsert, so entsteht Fig. 38; die in Fig. 37 gezeichnete Combination ist also aus den durch Fig. 36 und 38 dargestellten einfachen Formen zusammengesetzt. Die Beziehungen einer Combination zu den sie bildenden einfachen Formen lassen sich auch leicht in folgender Weise einsehen: Wenn man sich zwei oder mehr einfache Formen über denselben Mittelpunkt construirt denkt, so dass von jeder einzelne Theile über die Begränzung der an-

deren hervorragen, so erscheint als Combination beider Formen der Theil des Raums, welcher in beiden einfachen Formen enthalten ist. Fig. 39 zeigt einen Würfel und ein Octaëder (eine Doppelpyramide mit quadratischer Basis, welcher durch acht gleichseitige Dreiecke begränzt ist) über denselben Mittelpunkt construirt; die Combination, welche dadurch entsteht, ist durch stärkere Linien angedeutet, und in Fig. 40 besonders dargestellt. In einem anderen Gröſsenverhältniss sind Würfel und Octaëder in Fig. 41 über einander gezeichnet; die daraus entstehende Combination ist in Fig. 42 vergröſsert dargestellt. In diesen Beispielen sieht man leicht, wie diejenigen Theile einer einfachen Form nicht in einer Combination enthalten sind, welche auſserhalb des von der anderen einfachen Form begränzten Raums liegen.

Fig. 39.

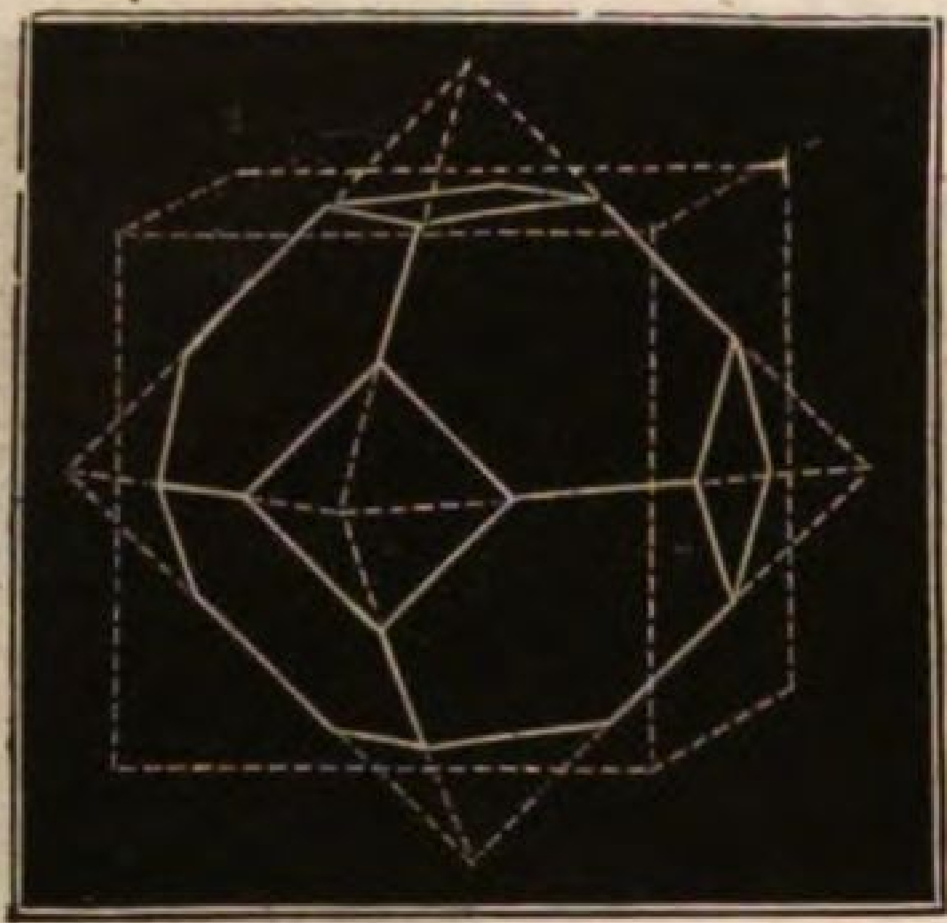


Fig. 40.

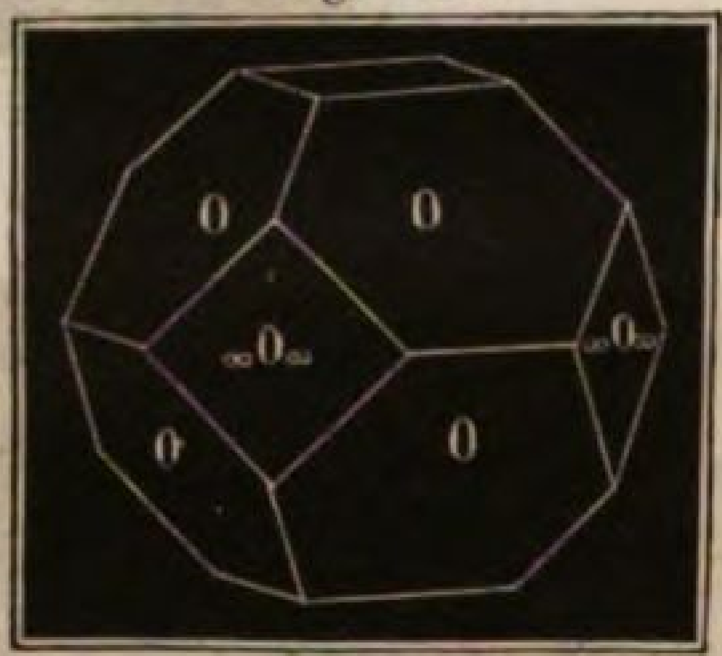


Fig. 41.

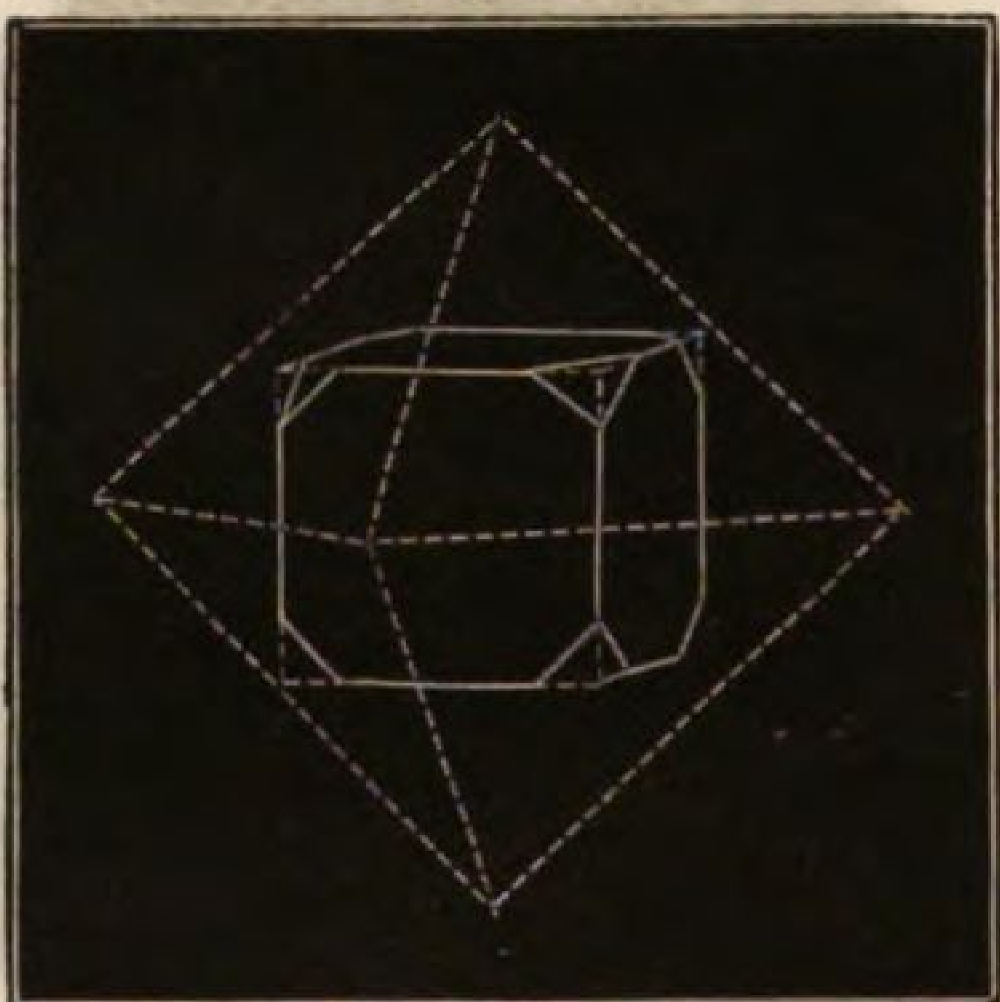
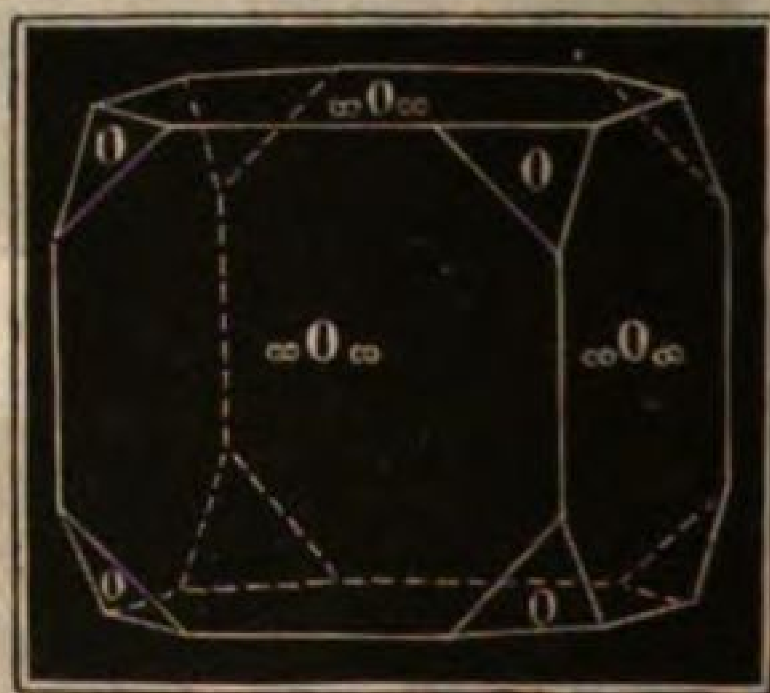
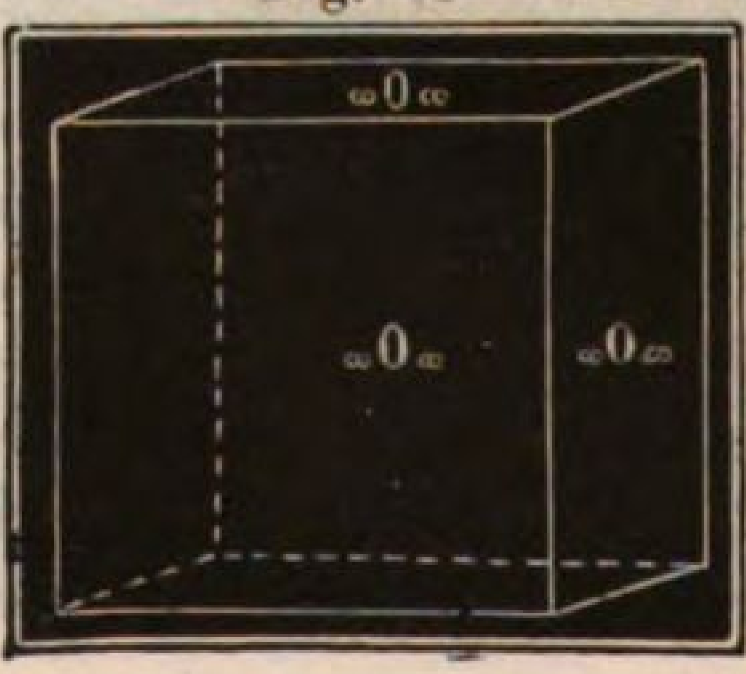


Fig. 42.



Bei der Beschreibung eines Krystalls geht man gewöhnlich aus von derjenigen einfachen Form, deren Flächen die vorherrschenderen sind, oder von einer leicht zu übersehenden Combination, welche sich an dem zu beschreibenden Krystall vorzugsweise ausgebildet findet; man giebt von den schwächer (untergeordneter) auftretenden Flächen an, wie sie jene einfache Form oder Combination abändern. Ist an einer Form eine Kante so durch eine Fläche ersetzt, dass diese zu den anstoſsenden Flächen jener Form unter demselben Winkel geneigt ist, so heiſst die Kante **gerade abgestumpft**; ist die Abstumpfungsfläche zu den beiden anliegenden Flächen jener Form unter verschiedenen Winkeln geneigt, so heiſst die Kante **schief abgestumpft**. Fig. 43 zeigt einen Würfel, Fig. 44 einen Würfel mit gerade, Fig. 45 einen mit

Fig. 43.



schief abgestumpften Kanten. — Finden sich an der Stelle einer Kante einer Krystallform zwei gleichartige Flächen, so heifst die Kante **zugeschärft**; Fig. 46 zeigt einen Würfel mit zugeschärften Kanten.

Fig. 44.

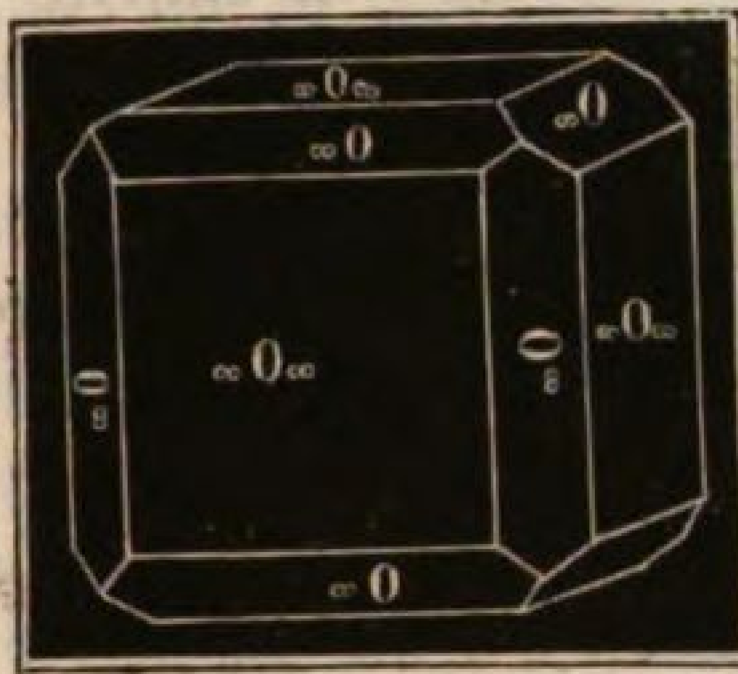


Fig. 45.

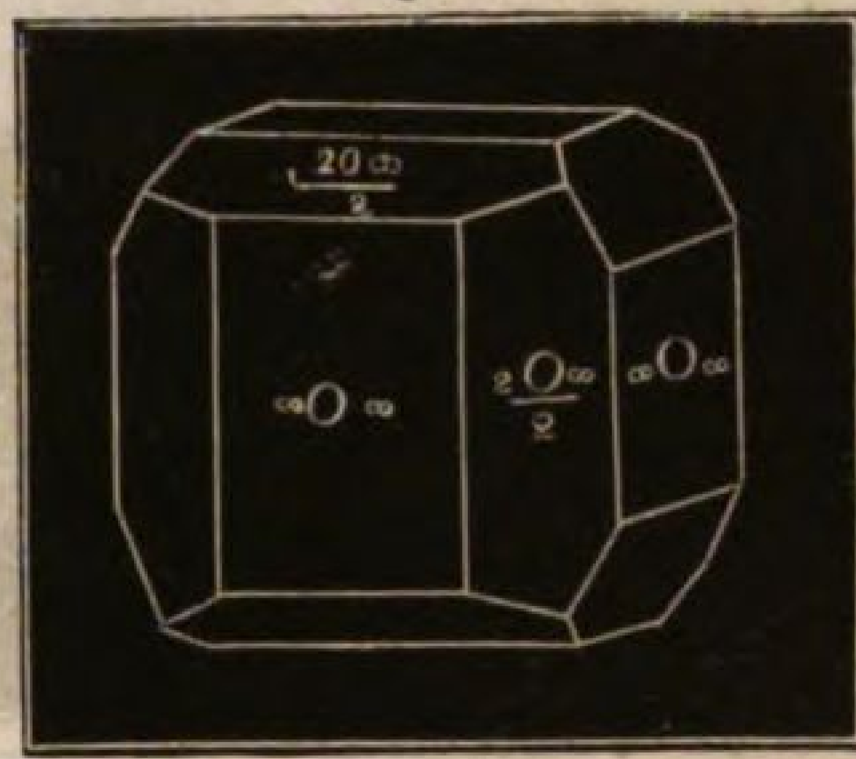


Fig. 46.

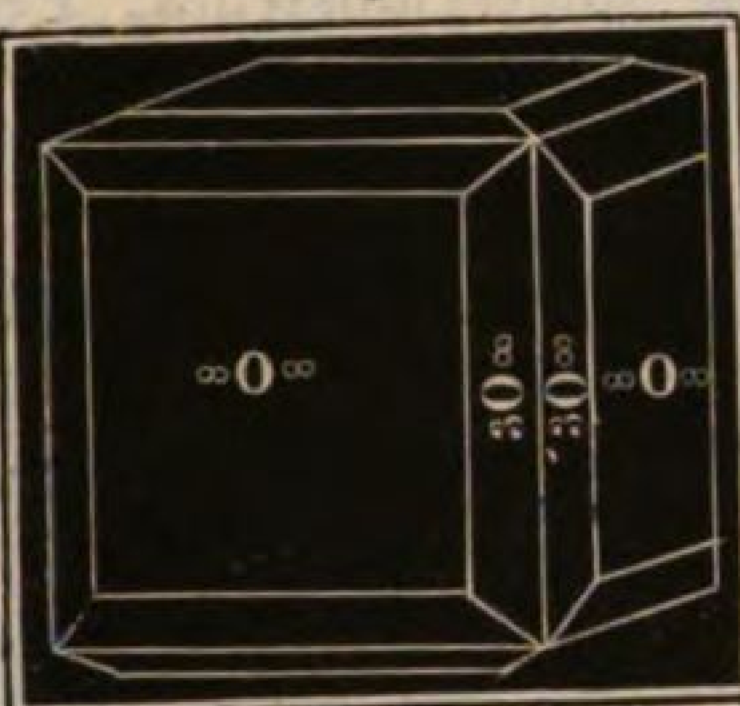
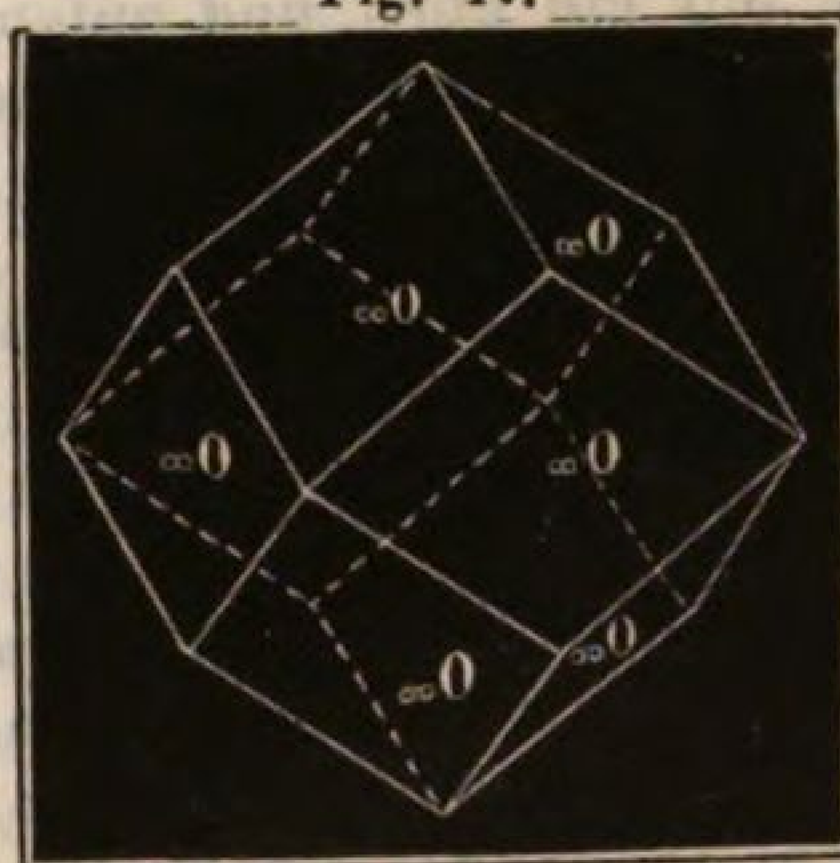


Fig. 47.



Entsprechend heifst ein Eck einer Krystallform gerade abgestumpft, wenn es durch eine Fläche ersetzt ist, welche gegen die in dem Eck zusammenstofsenden Flächen jener Form unter demselben Winkel geneigt ist; die dreiflächigen Ecken der Fig. 47 sind in Fig. 48 gerade abgestumpft. — Ist ein Eck einer Krystallform durch ein anderes stumpferes, einer anderen Form angehöriges, ersetzt, so heifst jenes Eck **zugespitzt**; die Ecken von Fig. 49 sind in Fig. 50 vierflächig zugespitzt.

Fig 48.

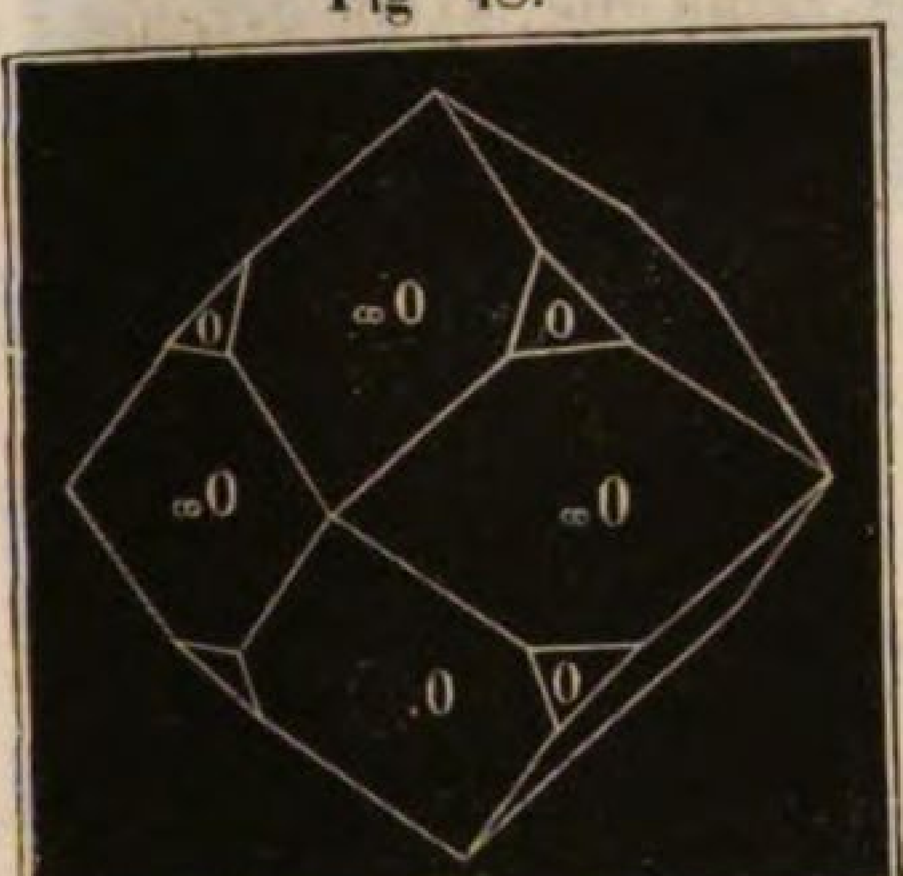


Fig. 49.

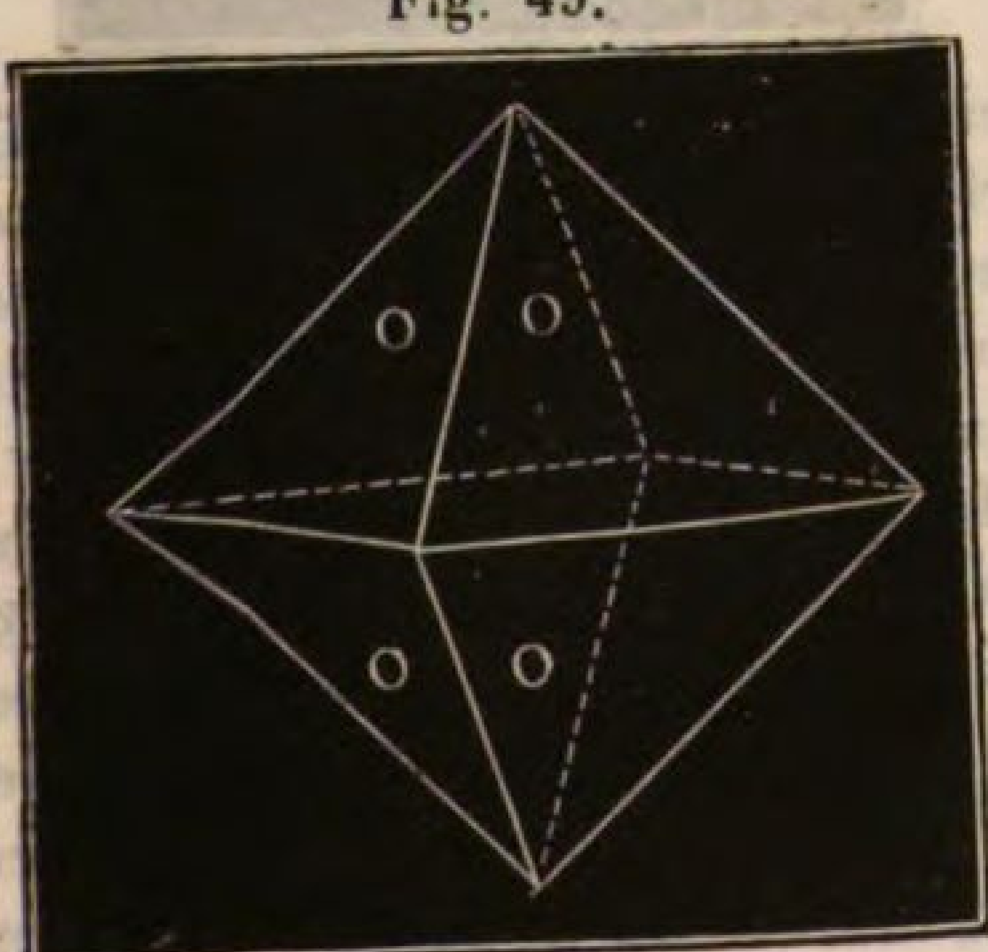
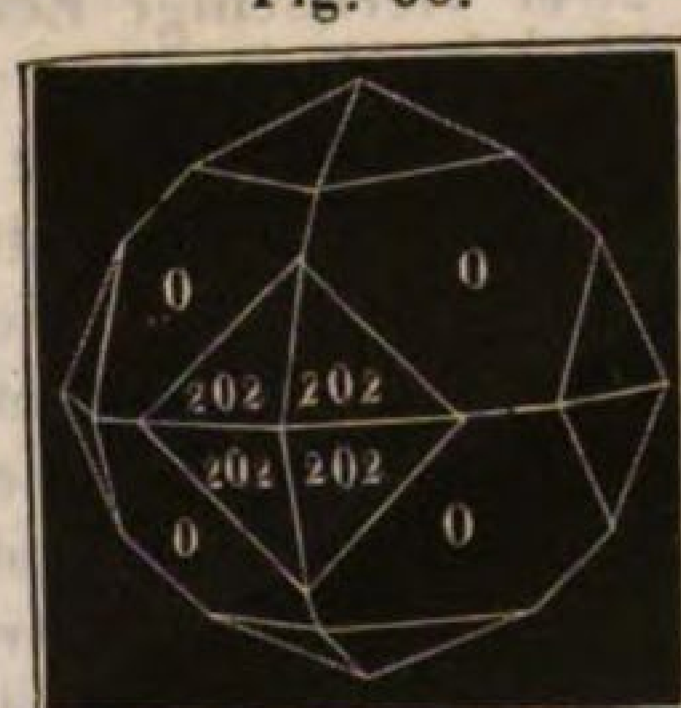


Fig. 50.



Unter den einfachen Formen unterscheidet man **geschlossene** und **ungeschlossene** Formen. Geschlossene Formen sind diejenigen, deren Flächen bei gehöriger Vergröſserung eine vollständige Begränzung des Raums hervorbringen; ungeschlossene diejenigen, bei welchen dies nie eintritt. Die dreieckigen Flächen in Fig. 51 gehören einer geschlossenen Form an, denn gehörig vergröſsert begränzen sie den Raum ähnlich, wie es Fig. 52 zeigt; die viereckigen Flächen hingegen gehören einer ungeschlossenen Form an, denn noch so sehr vergröſsert ergeben sie immer nur ein oben und unten offenes, also ungeschlossenes, Prisma. — Ungeschlossene Formen können an einem vollständigen Krystall nur in Combinationen vorkommen.

Fig. 51.

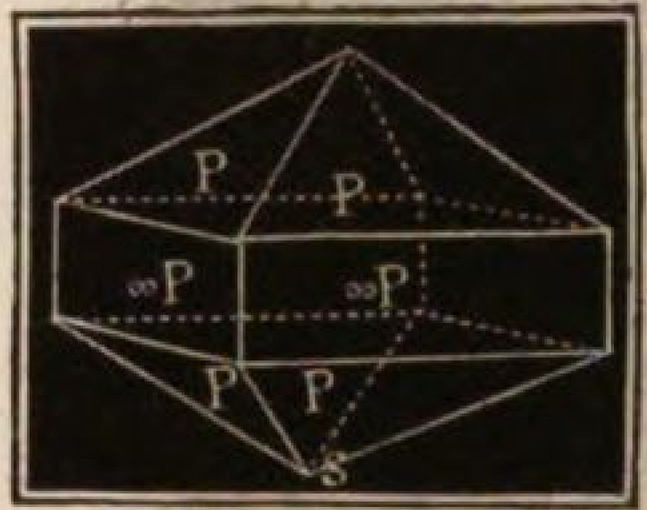
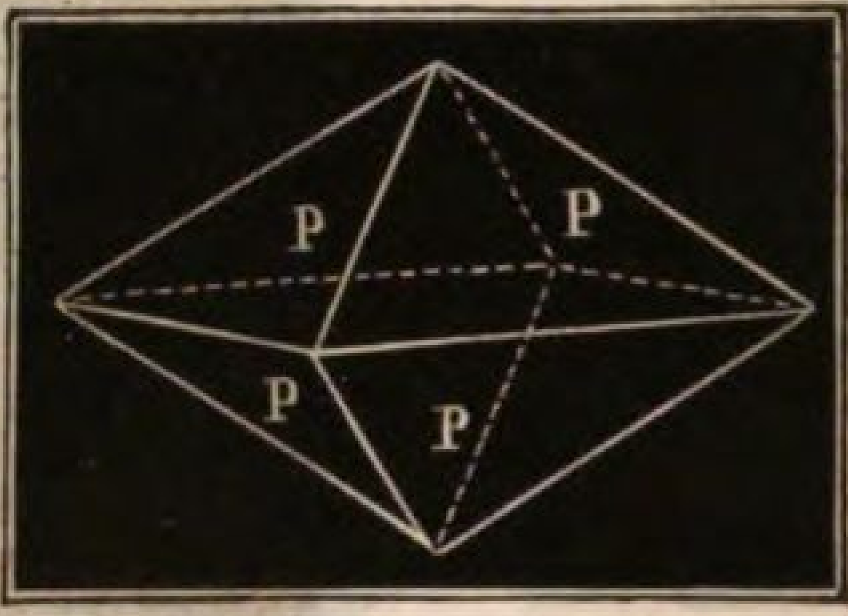


Fig. 52.



Axen nennt man Linien oder Richtungen, welche man sich in einem Krystall, durch seinen Mittelpunkt hindurch, so gelegt denkt, dass die vorhandenen Flächen in Beziehung auf diese Linien oder Richtungen symmetrisch liegen. Die Axen münden aus in den Mittelpunkten von Flächen (Flächenaxen) oder von Kanten (Kantenaxen) oder in Ecken (Eckenaxen). Gleichartige Axen münden an gleichartigen Stellen eines Krystalls aus, ungleichartige an ungleichartigen. An dem Octaëder, Fig. 53, an welchen alle Ecken gleichartig sind, sind auch die drei in der Figur angedeuteten Axen *lr, ou, oh,* gleichartig. An der doppelten Pyramide mit hexagonaler Basis, Fig. 54, sind die Axen *ad, be, cf,*

Fig. 53.

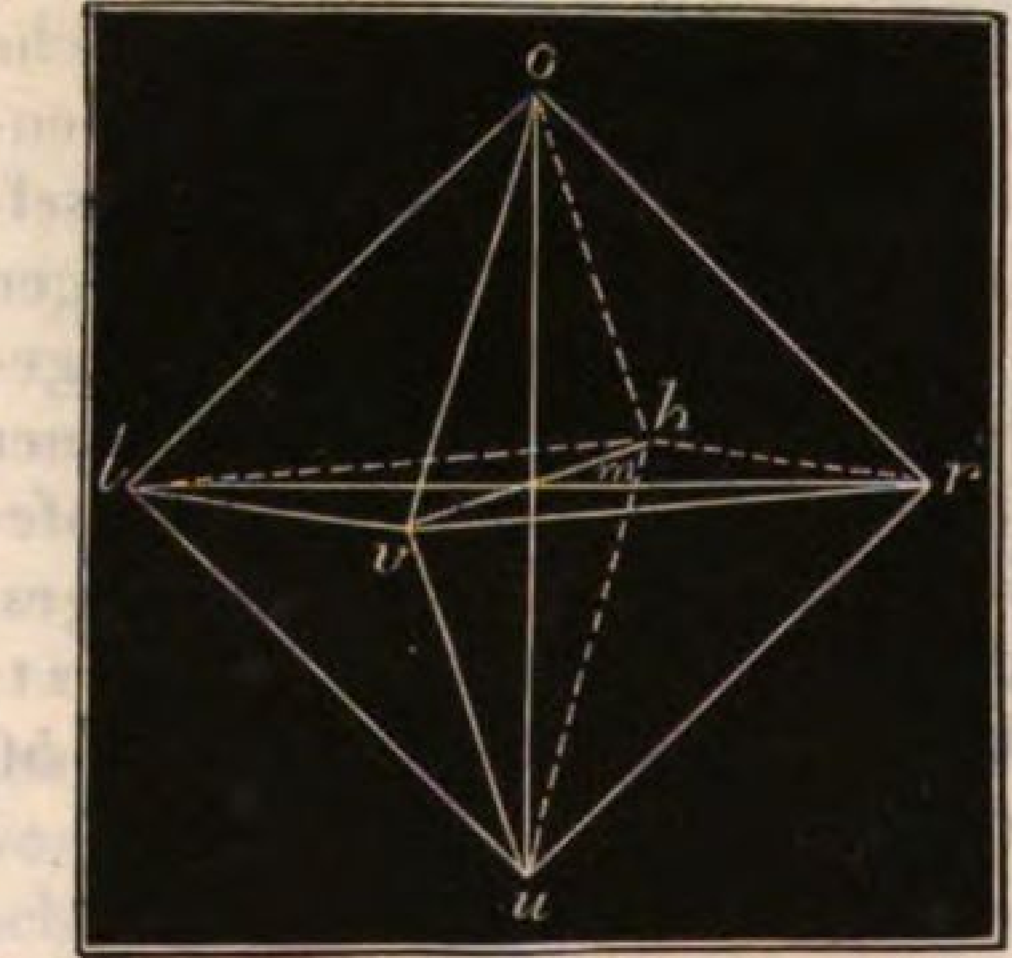
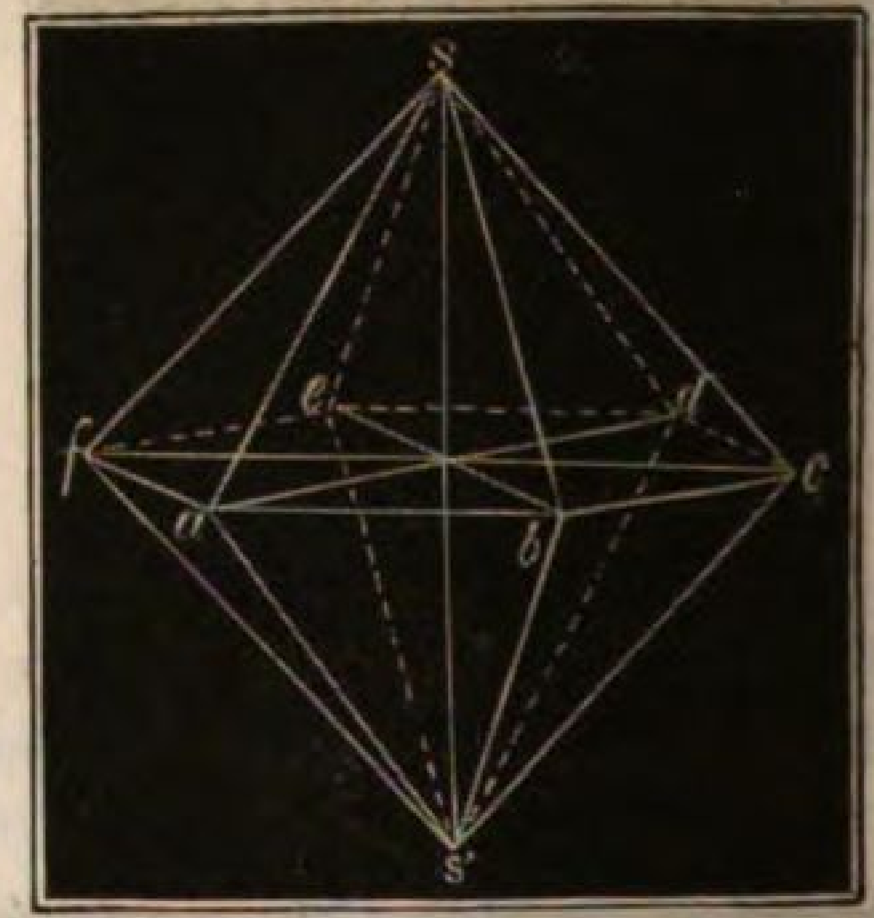


Fig. 54.



welche je zwei vierflächige Ecken mit einander verbinden, gleichartig, aber ungleichartig mit der Axe *ss'*, welche die zwei sechsflächigen Ecken verbindet. Letztere Axe *ss'* ist übrigens eine **einzelne Axe**; so nennt man jede in einem Krystall mögliche Axe, für welche sich schlechterdings keine zweite mit ihr gleichartige ziehen lässt.

Die Zahl der verschiedenen Krystallformen ist ungemein groſs; man theilt sie ein, indem man beachtet, ob sich gleiche Ausbildung nach mehreren Richtungen findet, oder nicht, und ob die Richtungen, nach welchen vorzugsweise symmetrische Ausbildung überhaupt vorhanden ist, rechtwinkelig zu einander stehen, oder nicht. Alle Krystallformen, an welchen wesentlich ein und dasselbe Symmetriegesetz sich herrschend

zeigt, rechnet man in Ein Krystallsystem. Man unterscheidet sechs verschiedene Krystallsysteme: das reguläre, das quadratische, das hexagonale, das rhombische, das monoklinometrische und das triklinometrische. Der Charakter der verschiedenen Krystallsysteme und die wichtigsten Formen, die in jedes gehören, sind in dem Folgenden genauer zu betrachten.

Reguläres System.

Alle Formen dieses Systems haben drei gleichartige, zu einander rechtwinkelig stehende Axen; d. h. sie sind gleichartig ausgebildet nach drei zu einander rechtwinkeligen Richtungen, oben und unten ebenso wie rechts und links und wie vorn und hinten. In Fig. 55 sind die drei zu einander rechtwinkelig stehenden Axen, *ou*, *rl*, *vh*, angedeutet; die Axenlänge, vom Mittelpunkt aus gerechnet, wird mit *a* bezeichnet, und da alle Axen gleichartig sind, so ist $a = mo$, mv, mr u. s. w. — Von einfachen Formen betrachten wir folgende.

Das Octaëder, Fig. 55, hat 8 gleichseitig-dreieckige Flächen, 6 gleichartige vierflächige Ecken und 12 gleichartige Kanten, in welchen die Flächen unter 109° 28′ zusammenstofsen. Die Axen verbinden je zwei entgegengesetzte Ecken. Jede Fläche schneidet drei Axen gleichweit vom Mittelpunkt; man drückt dies so aus, dass man sagt: jede Fläche schneidet das Axenkreuz im Verhältnifs $a : a : a$. Einer jeden Octaëderfläche und dem Octaëder selbst giebt man das Zeichen $a : a : a$, abgekürzt 0 (Alaun, Kaliumplatinchlorid, Rothkupfererz, Magneteisen.)

Fig. 55.

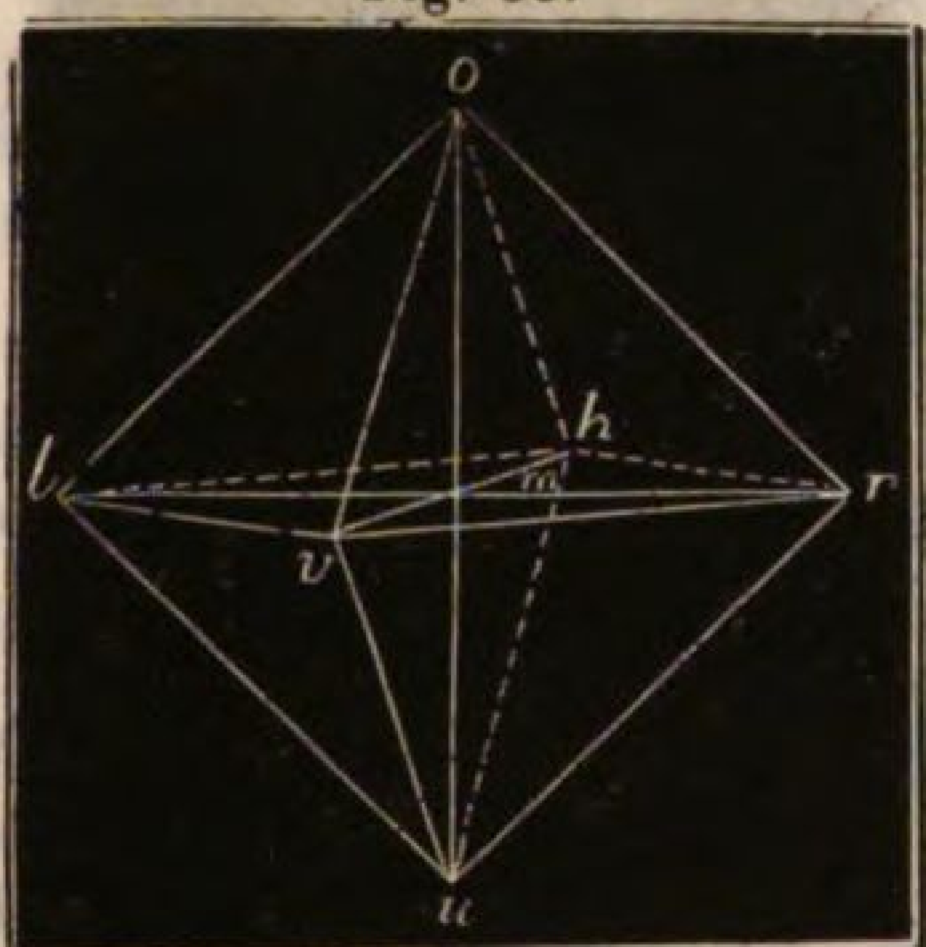


Fig. 56.

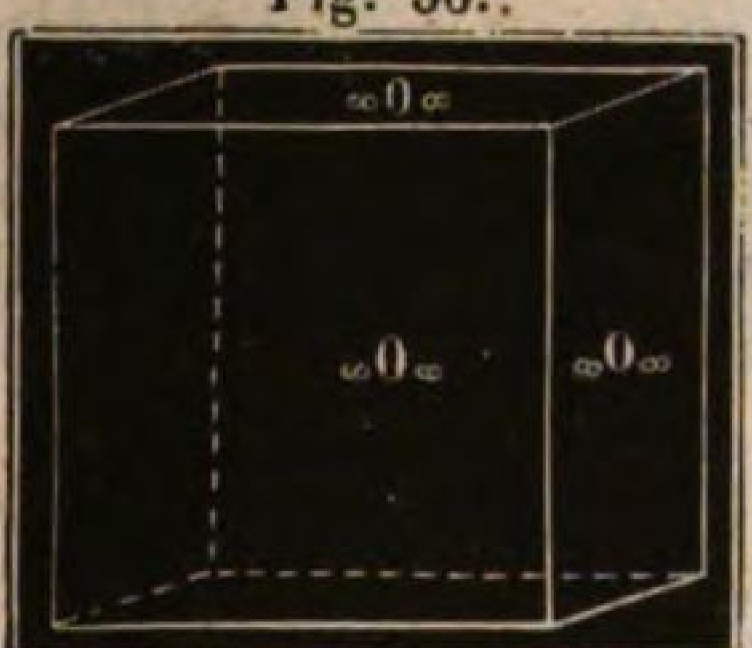
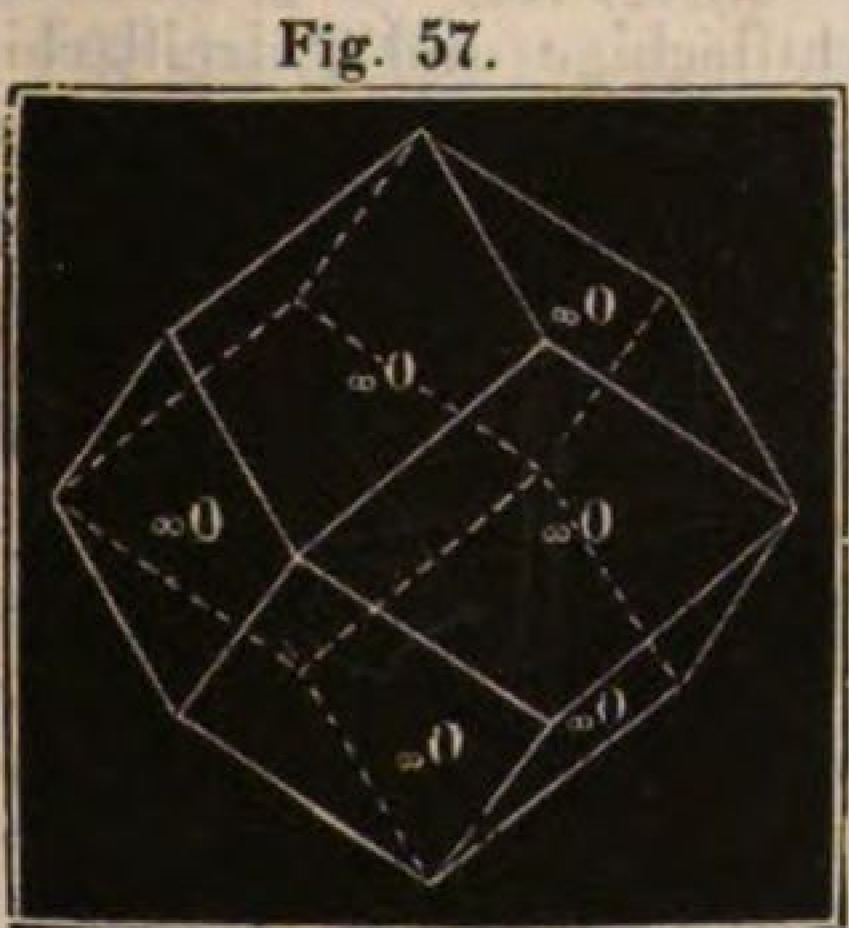


Fig. 57.



Das Hexaëder oder der Würfel, Fig. 56, hat sechs quadratische Flächen, acht gleichartige dreiflächige Ecken und zwölf gleichartige Kanten, in welchen die Flächen unter 90° zusammenstofsen. Die Axen verbinden die Mittelpunkte je zweier sich gegenüberliegenden Flächen. Jede Fläche schneidet eine Axe in dem Abstand *a* vom Mittelpunkt und erstreckt sich parallel mit den zwei anderen Axen; das Zeichen einer Hexaëderfläche und des Hexaëders selbst ist hiernach $a : \infty a : \infty a$, abgekürzt ∞0∞ (Chlornatrium, Chlor- und Jodkalium, Flufsspath, Bleiglanz).

Das Rhomben-Dodekaëder, Fig. 57, hat zwölf rhombische Flächen mit den Winkeln 190° 28′ und 70° 32′; zweierlei Ecken, nämlich sechs vierflächige und acht drei-

flächige; 24 gleichartige Kanten, in welchen die Flächen unter 120° zusammenstofsen. Die Axen verbinden je zwei sich gegenüberliegende vierflächige Ecken; diese Ecken liegen also wie Octaëderecken, während die acht dreiflächigen ähnlich wie Hexaëderecken liegen (verbände man letztere durch Linien, so würden diese Hexaëderkanten vorstellen.) Jede Fläche eines Rhomben-Dodekaëders schneidet zwei Axen gleichweit vom Mittelpunkt und erstreckt sich parallel mit der dritten Axe; das Zeichen dafür ist $a:a:\infty a$ oder abgekürzt ∞O. (Phosphor, Granat, Zinkblende.)

Von den Ikositetraëdern giebt es mehrere Arten (Fig. 58 und 59). Sie haben 24 viereckige Flächen, deren jede durch zwei ver-

Fig. 58.

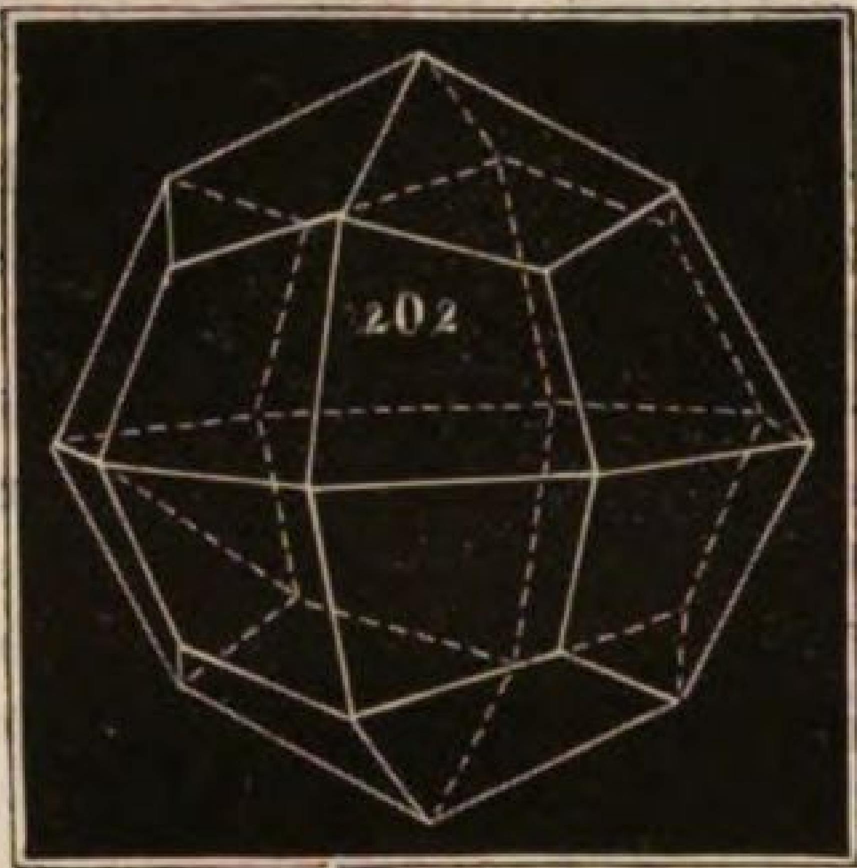
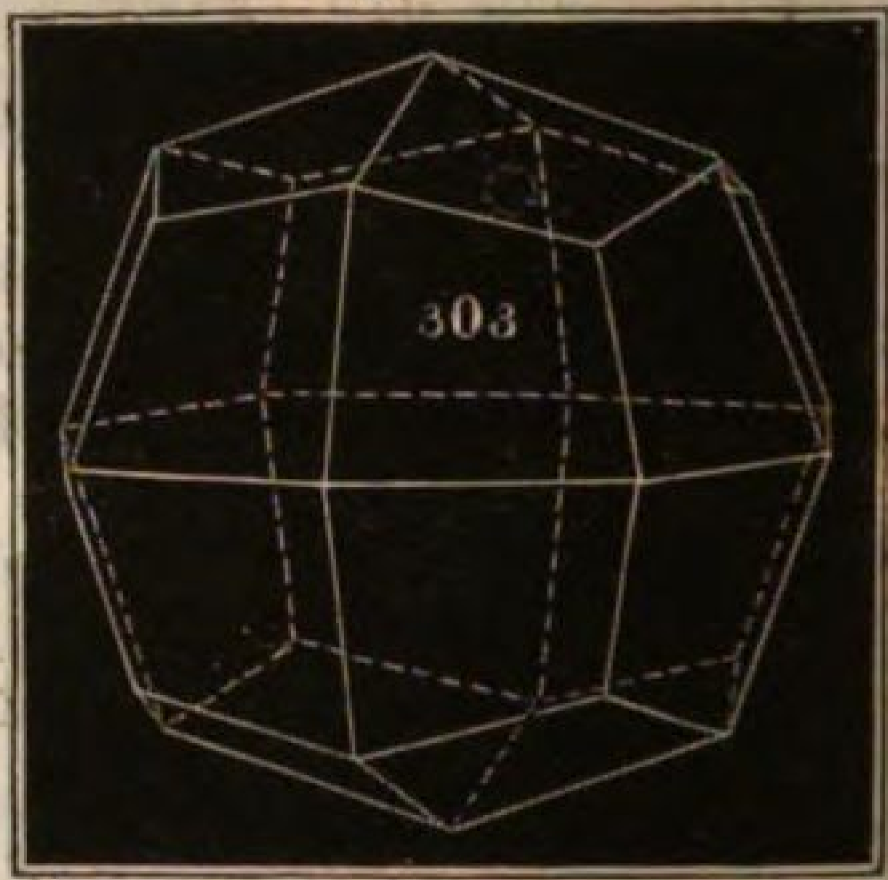


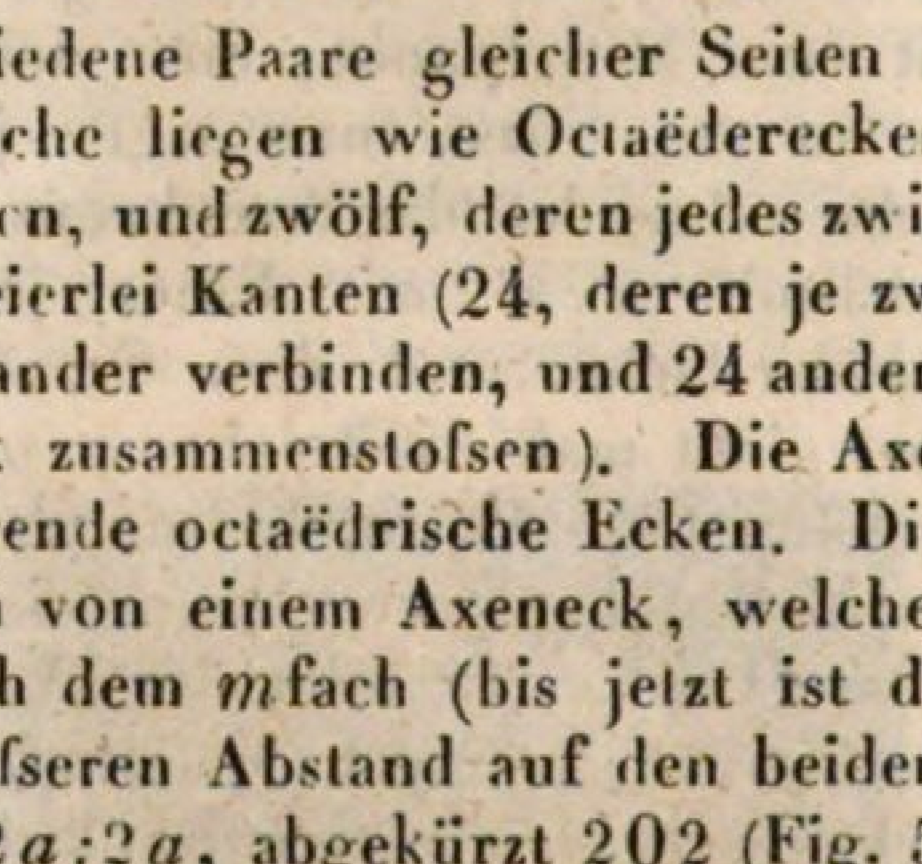
Fig. 59.



schiedene Paare gleicher Seiten gebildet wird; dreierlei Ecken (sechs, welche liegen wie Octaëderecken, acht, welche liegen wie Hexaëderecken, und zwölf, deren jedes zwischen zwei Ecken der ersteren Art liegt), zweierlei Kanten (24, deren je zwei immer zwei octaëdrische Ecken mit einander verbinden, und 24 andere, deren je drei in jedem hexaëdrischen Eck zusammenstofsen). Die Axen verbinden je zwei sich gegenüberliegende octaëdrische Ecken. Die Flächen der Ikositetraëder erstrecken sich von einem Axeneck, welches den Abstand a vom Mittelpunkt hat, nach dem mfach (bis jetzt ist der zwei- und der dreifache beobachtet) gröfseren Abstand auf den beiden anderen Axen hin. Das Ikositetraëder $a:2a:2a$, abgekürzt 2O2 (Fig. 58) wird auch als Leucitoëder, das Ikositetraëder $a:3a:3a$ oder 3O3 (Fig. 59) auch als Leucitoïd unterschieden; das erstere findet sich am Leucit und Analcim, das letztere am Gold und Silber.

Auch von den Triakisoctaëdern (Fig. 60) giebt es mehrere Arten. Sie haben 24 gleichschenklig-dreieckige Flächen; zweierlei Ecken (6 achtflächige und 8 dreiflächige); zweierlei Kanten (12, deren jede zwei achtflächige Ecken verbindet, und 24, deren je drei in einem dreiflächigen Eck zusammenstofsen). Die Axen verbinden je zwei sich gegenüberliegende achtflächige Ecken. Jede Fläche eines Triakisoctaëders schneidet zwei Axen in dem einfachen Abstand a von dem Mittelpunkt und erstreckt sich nach dem mfachen ($^3/_2$, 2 oder 3fachen) Abstand auf

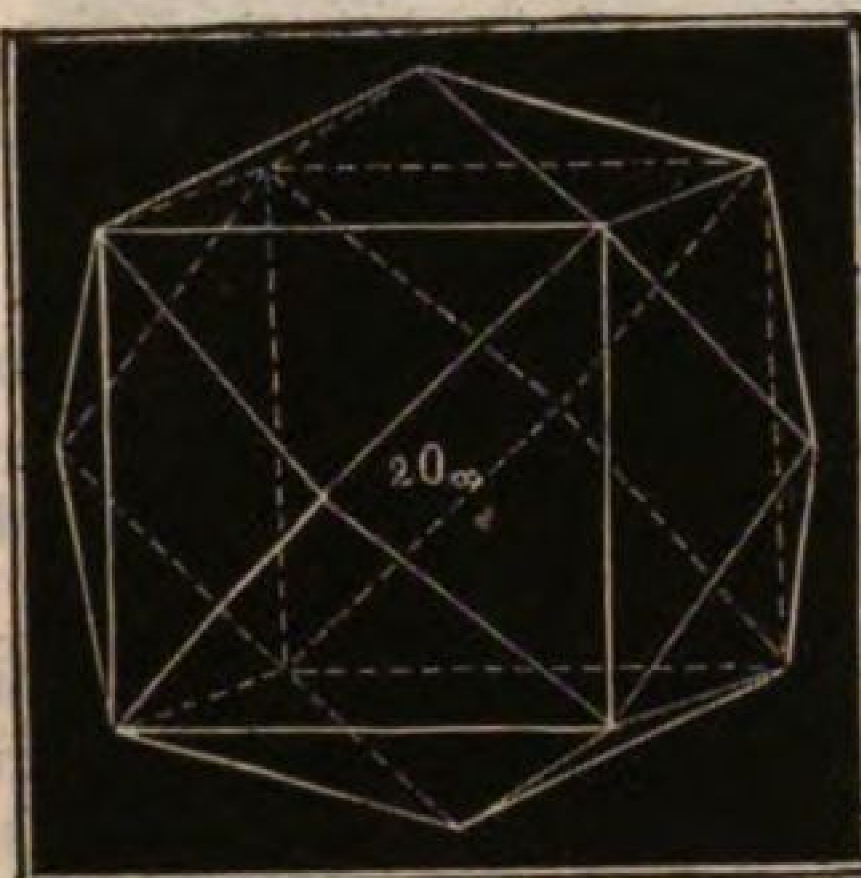
Fig. 60.



der dritten Axe. Die Zeichen für die verschiedenen Arten sind $a : a : {}^3/_2 a$, $a : a : 2a$, $a : a : 3a$ u. s. w., allgemein $a : a : ma$, oder abgekürzt ${}^3/_2 O$, $2O$, $3O$ u. s. w., allgemein mO. Fig. 60 zeigt $2O$.

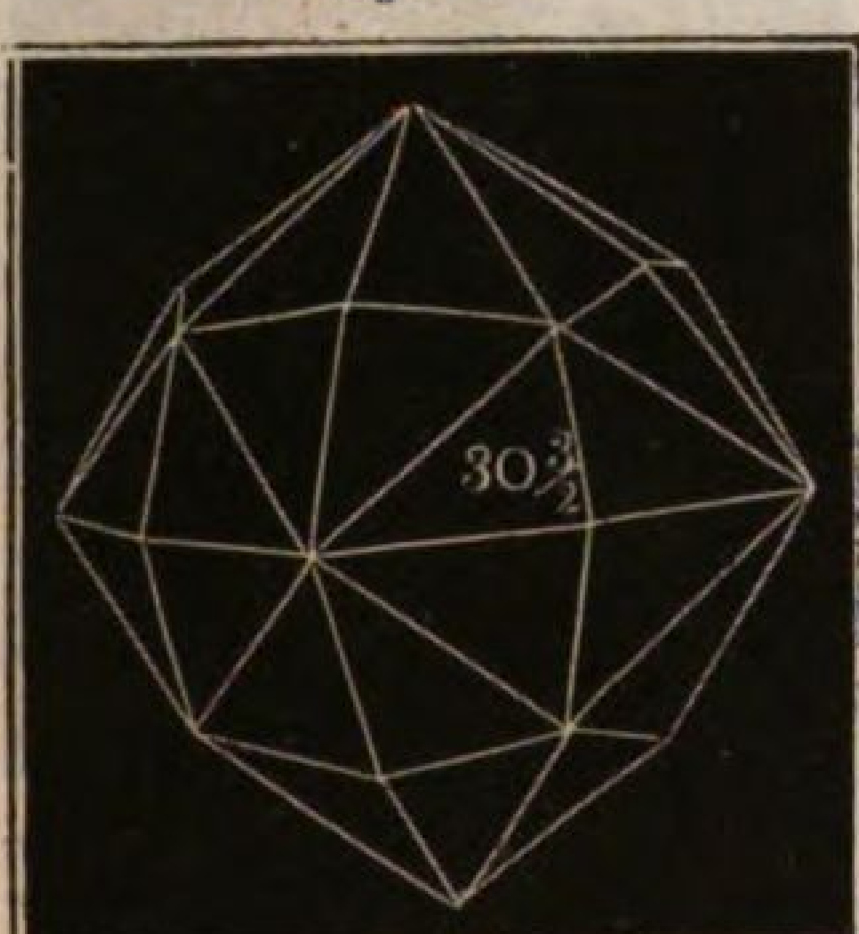
Ebenso giebt es mehrere Arten von Tetrakishexaëdern (Fig. 61 zeigt eins). Diese Form hat 24 gleichschenklig-dreieckige Flächen; zweierlei Ecken (6 vierflächige, durch welche die Axen hindurchgehen, und 8 sechsflächige) und zweierlei Kanten (12, welche je zwei sechsflächige Ecken verbinden, und 24, welche die vierflächigen und sechsflächigen Ecken verbinden). Jede Fläche eines Tetrakishexaëders erstreckt sich von einem Axenende, welches den einfachen Abstand a vom Mittelpunkt hat, nach dem mfachen (2, ${}^3/_2$, 3fachen u. s. w.) Abstand auf einer zweiten Axe und geht mit der dritten Axe parallel. Das allgemeine Zeichen ist $a : ma : \infty a$, abgekürzt $mO\infty$. Fig. 61 zeigt $a : 2a : \infty a$ oder $2O\infty$, welches an dem Gold und an dem Kupfer vorkommt.

Fig. 61.



Auch Hexakisoctaëder giebt es von verschiedener Art (Fig. 62 zeigt eins), welche von 48 ungleichseitigen Dreiecken begränzt sind, dreierlei Ecken (6 achtflächige, durch welche die Axen hindurchgehen, 8 sechsflächige und 12 vierflächige) und dreierlei Kanten (24 zwischen den achtflächigen und den vierflächigen, 24 zwischen den achtflächigen und den sechsflächigen und 24 zwischen den vierflächigen und den sechsflächigen) haben. Jede Fläche eines Hexakisoctaëders erstreckt sich von dem einfachen Abstand a auf einer Axe nach verschiedenen Abständen, ma und na, auf den zwei anderen Axen hin. m und n können mannichfache Werthe haben; so giebt es z. B. ein Hexakisoctaëder $a : 2a : 4a$ ($2O4$), ein anderes $a : {}^3/_2 a : 3a$ ($3O{}^3/_2$; dieses ist in Fig. 62 dargestellt) u. a. Ein Hexakisoctaëder zeigt sich manchmal am Diamant.

Fig. 62.



Für die sieben Formen, welche bis hierher besprochen wurden, ergeben sich die Beziehungen zwischen den weitläufigeren und den abgekürzten Formeln leicht aus folgender Zusammenstellung:

Octaëder.	Hexaëder.	Dodekaëder.	Ikositetraëder.	Triakisoctaëder.
$a : a : a$	$\infty a : a : \infty a$	$\infty a : a : a$	$ma : a : ma$	$ma : a : a$
O	$\infty O \infty$	∞O	mOm	mO

Tetrakishexaëder.	Hexakisoctaëder.
$ma : a : \infty a$	$ma : a : na$
$mO\infty$	mOn.

m und n drücken stets einfache und rationale Verhältnisse aus.

Man kann sich keine Fläche denken, deren Lage zu einem rechtwinkeligen Axenkreuz nicht unter einem der im Vorstehenden aufge-

führten Fälle begriffen wäre; die sieben vorhergehenden einfachen Formen sind die im regulären System einzig möglichen, so fern von Formen die Rede ist, welche durch so viel Flächen begränzt sind, als nur immer nach einem bestimmten Symmetriegesetz um das Axenkreuz gelegt werden können. Flächen, deren jede die drei Axen gleichweit vom Mittelpunkt schneidet, kann man z. B. höchstens acht legen, und erhält dann das Octaëder, aber schon mit einer geringeren Zahl so gelegter Flächen kann der Raum zu einer anderen einfachen Form vollständig begränzt werden.

Eine einfache Form, welche durch so viel Flächen begränzt ist, als nur immer nach gewissen Richtungen um ein Axenkreuz herum gelegt werden können, nennt man eine h o l o ë d r i s c h e (vollzählig ausgebildete); eine einfache Form, an welche nur halb so viel Flächen sich zeigen, eine h e m i ë d r i s c h e (halbzählig ausgebildete). Die hemiëdrischen Formen leitet man am deutlichsten aus holoëdrischen ab, indem man sich an diesen die halbe Anzahl der Flächen bis zum Verschwinden der anderen wachsend denkt. Von den hemiëdrischen Formen des regulären Systems mögen hier nur die zwei wichtigsten namhaft gemacht werden.

Denkt man sich an dem Octaëder Fig. 63 die abwechselnden Flächen (die vorn oben rechts, vorn unten links, hinten oben links und hinten unten rechts) wachsend, so entsteht zuerst eine Form wie Fig. 64, und

Fig. 63.

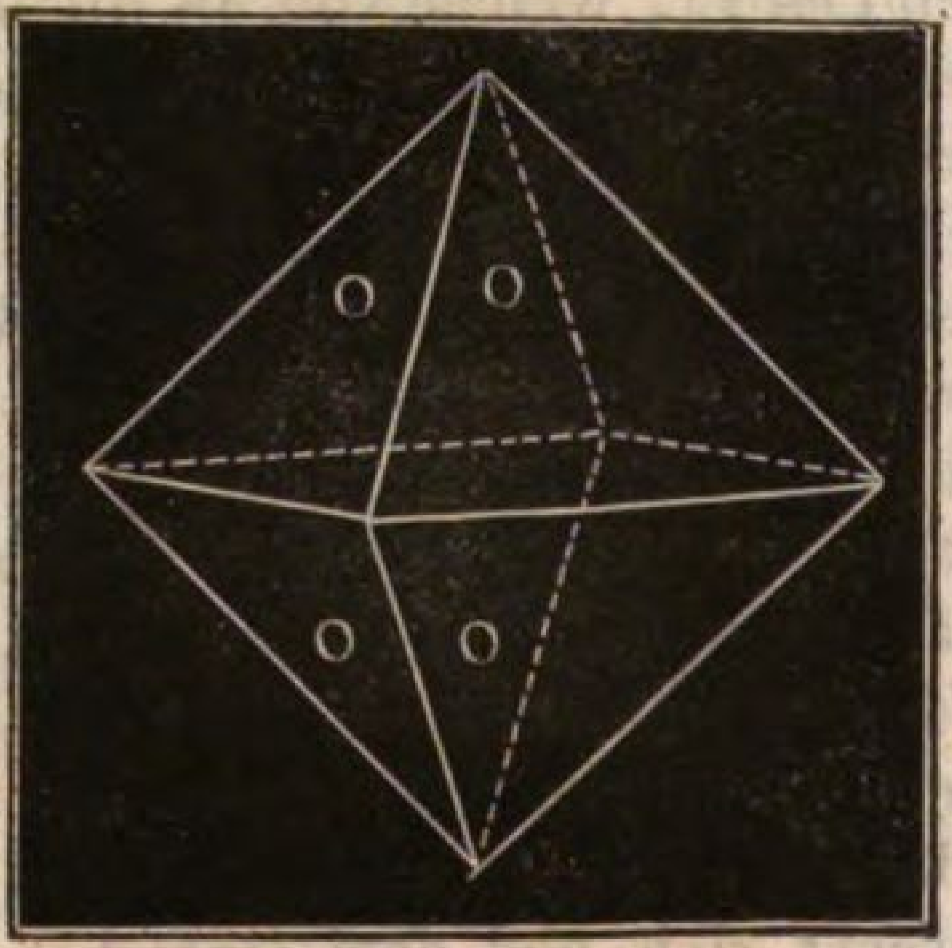
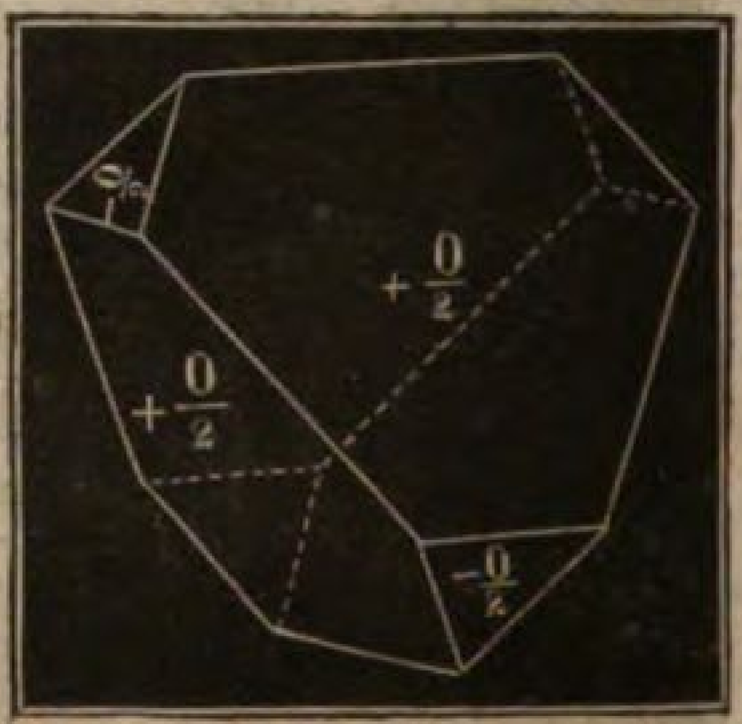
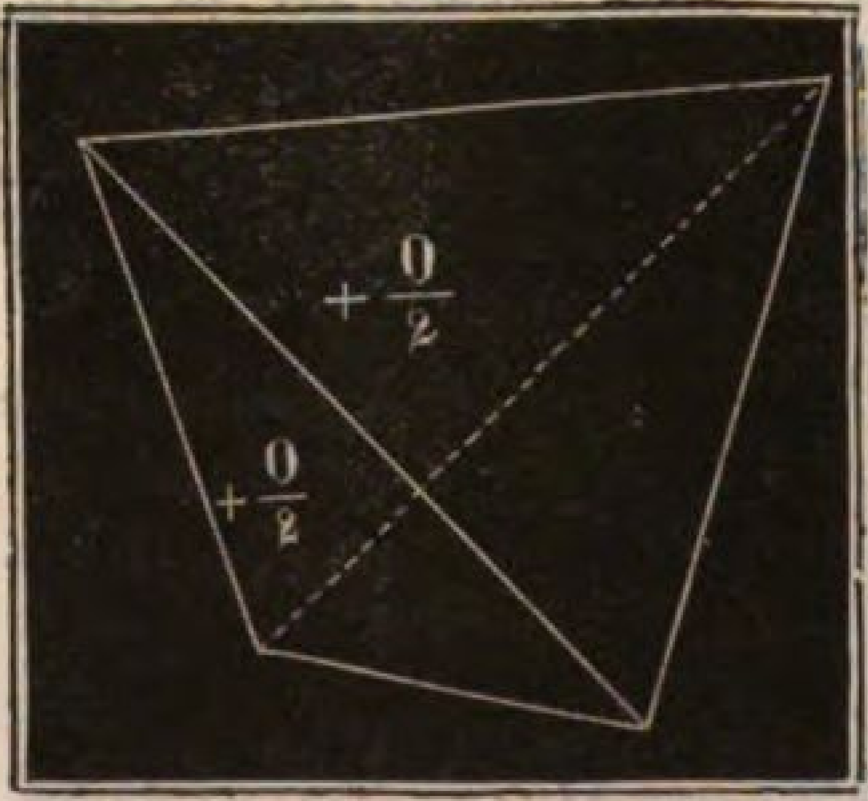


Fig. 64.



endlich, wenn jene Flächen bis zum völligen Verschwinden der zwischenliegenden gewachsen sind, eine Form, wie Fig. 65, ein T e t r a ë d e r.

Fig. 65.

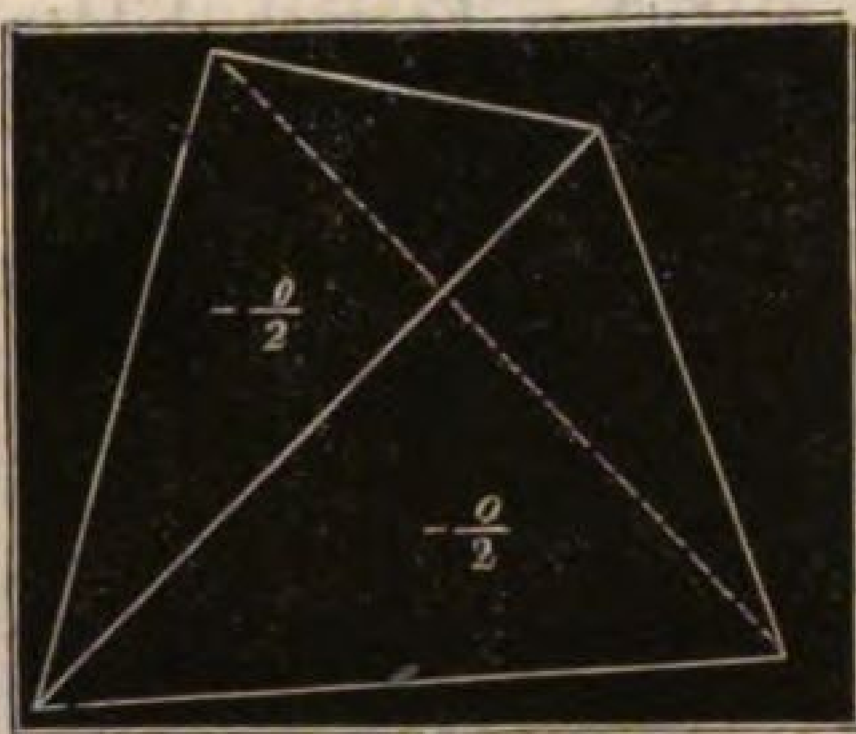


Dieses ist begränzt durch vier gleichseitig dreieckige Flächen, hat 4 dreiflächige Ecken und 6 gleichartige Kanten, in welchen die Flächen unter 70° 32′ zusammenstoßen. Die Axen verbinden die Mittelpunkte je zweier sich gegenüberliegenden Kanten.

Verschwinden die Flächen an dem Octaëder, welche eben als wachsende gedacht wurden, und wachsen die anderen, so entsteht ein dem vorigen ganz gleiches Tetraëder, aber in anderer Stellung, Fig. 66. Das Zeichen des Tetraëders ist $\frac{0}{2}$;

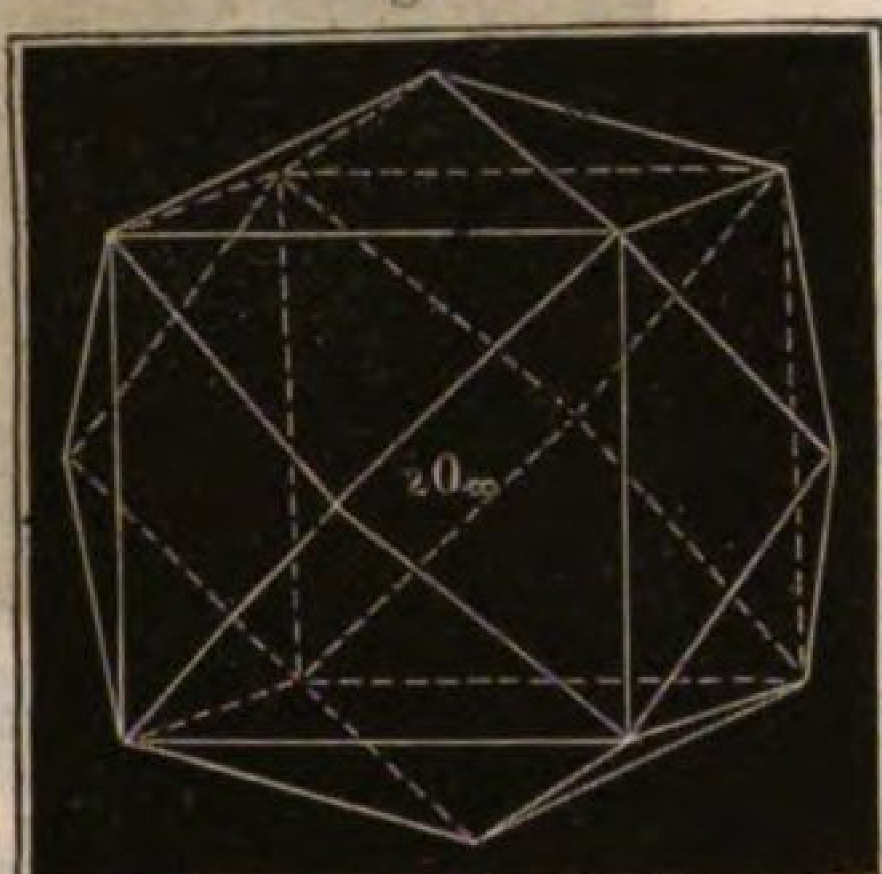
einem einzelnen Tetraëder kann man die Stellung wie in Fig. 65 oder wie in Fig. 66 geben; wo es auf eine Unterscheidung der Stellung ankommt, kann man es in ersterer als $+\frac{0}{2}$, in letzterer als $-\frac{0}{2}$ bezeichnen.

Fig 66.



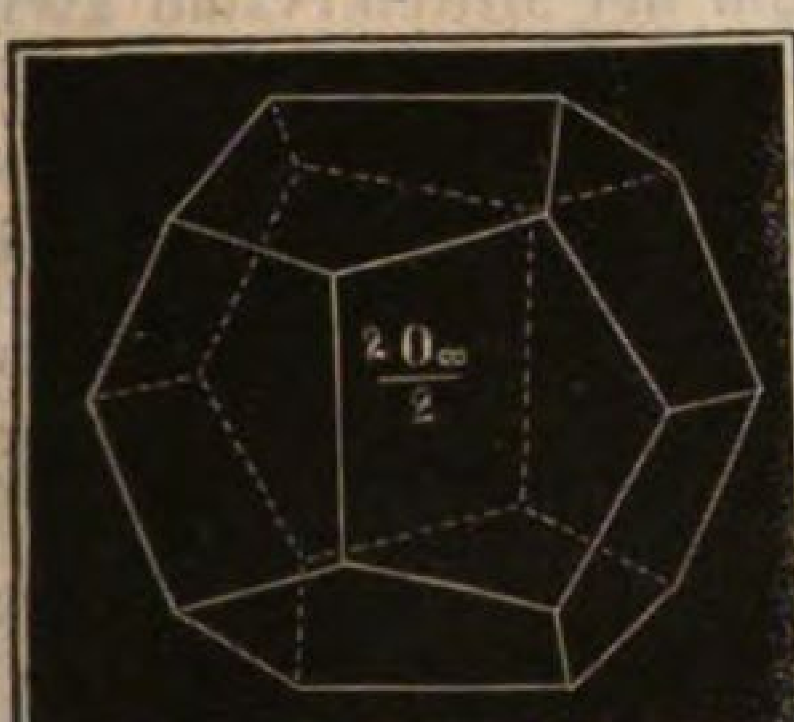
Tetraëderform zeigen das Schlippe'sche Salz, chlorsaures Natron, Fahlerz, Zinkblende u. a.

Fig. 67.



Eine andere wichtige hemiëdrische Form leitet sich ab von dem Tetrakishexaëder, Fig. 67. Man kann sich diese Form denken als einen Würfel, auf dessen Flächen Pyramiden aufgesetzt sind, so dafs man die Flächen des Tetrakishexaëders als zu der Pyramide oben, vorn, rechts u. s. w. gehörend bezeichnen kann. Wachsen nun an den Pyramiden oben und unten die Flächen vorn und hinten und verschwinden die Flächen links und rechts, wachsen an den Pyramiden vorn und hinten die Flächen links und rechts und verschwinden die oben und unten, wachsen an den Pyramiden rechts und links die Flächen oben und unten und verschwinden die vorn und hinten, so entsteht eine Form, wie sie Fig. 68 darstellt, ein Pentagonal-Dodekaëder. Ein solches ist durch 12 symmetrische Fünfecke umschlossen, deren jedes vier gleiche Seiten und eine davon verschiedene (die Grundlinie) hat. Es hat zweierlei Kanten: 6, deren jede durch Zusammenstofsen zweier Flächen mit den Grundlinien gebildet wird (Grundkanten), und 24 andere unter sich gleichartige. Es hat zweierlei Ecken: 12, in deren jedem eine Grundkante und zwei andere Kanten zusammenstofsen, und 8, in deren jedem drei gleichartige Kanten der letzteren Art zusammentreffen. Die Axen verbinden die Mittelpunkte von je zwei sich gegenüberliegenden Grundkanten. — Wüchsen diejenigen Flächen an dem Tetrakishexaëder, welche wir eben als verschwindende betrachteten, und verschwänden die anderen, so würde ein ganz gleiches, aber in anderer Stellung befindliches Pentagonal-Dodekaëder entstehen. — Das Zeichen eines Tetrakishexaëders ist allgemein $m0\infty$, das seiner Hemiëdrie, des Pentagonal-Dodekaëders, ist $\frac{m0\infty}{2}$; Fig. 67 zeigt 20∞, Fig. 68 zeigt $\frac{20\infty}{2}$. — Das Pentagonal-Dodekaëder ist an künstlichen Krystallen noch

Fig. 68.



nicht rein ausgebildet beobachtet worden; unter den Mineralien zeigt es sich namentlich am Eisenkies und Kobaltglanz.

Die im Vorstehenden aufgezählten einfachen Formen bilden eine sehr grofse Zahl von Combinationen unter einander. Es mögen hier nur einige der wichtigsten betrachtet werden. Fast immer ist an Krystallen des regulären Systems das Octaëder, das Hexaëder, das Rhomben-Dodekaëder, das Tetraëder oder das Pentagonal-Dodekaëder vorherrschend; die anderen einfachen Formen treten meistens nur untergeordnet auf.

An dem vorherrschenden Octaëder, Fig. 69, erscheinen untergeordnet die Flächen des Hexaëders als Abstumpfungen der Ecken (Fig. 70

Fig. 69.

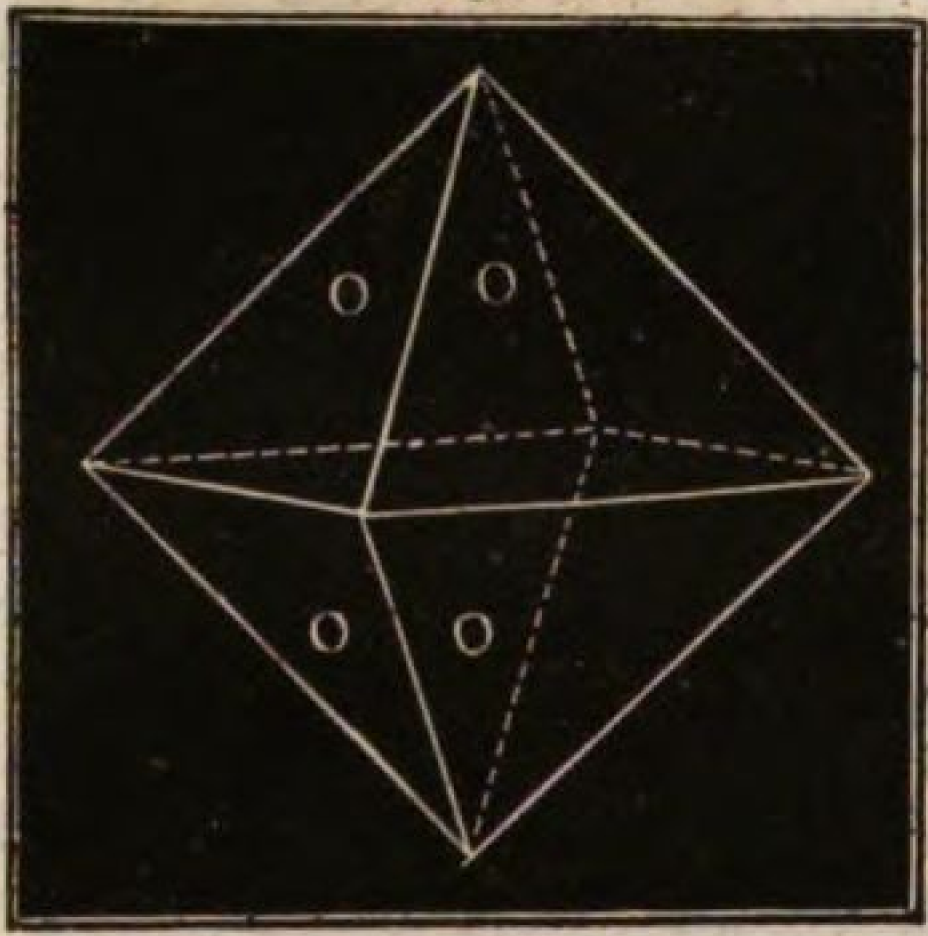
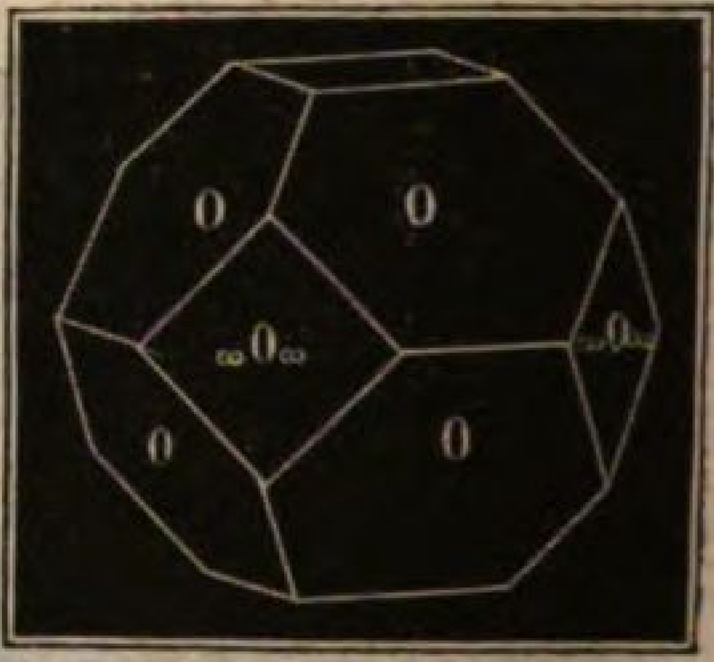


Fig. 70.



zeigt diese Combination O. O∞; Alaun, Zinnchlorid-Chlorammonium, Kobaltkies); sind die Würfelflächen soweit ausgebildet, dafs sie sich in Punkten berühren, so heifst die Combination der Mittelkrystall zwischen Octaëder und Hexaëder (Fig. 71; salpetersaures Bleioxyd, Bleiglanz). Die Flächen des Rhomben-Dodekaëders erscheinen an dem Octaëder als gerade Abstumpfungen der Kanten (Fig. 72 zeigt O.∞O; Alaun, Roth-

Fig. 71.

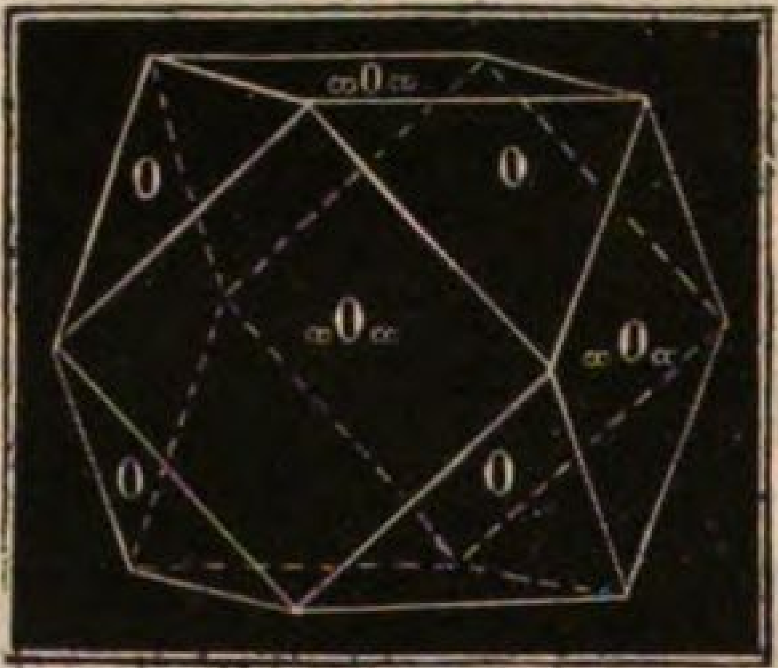


Fig. 72.

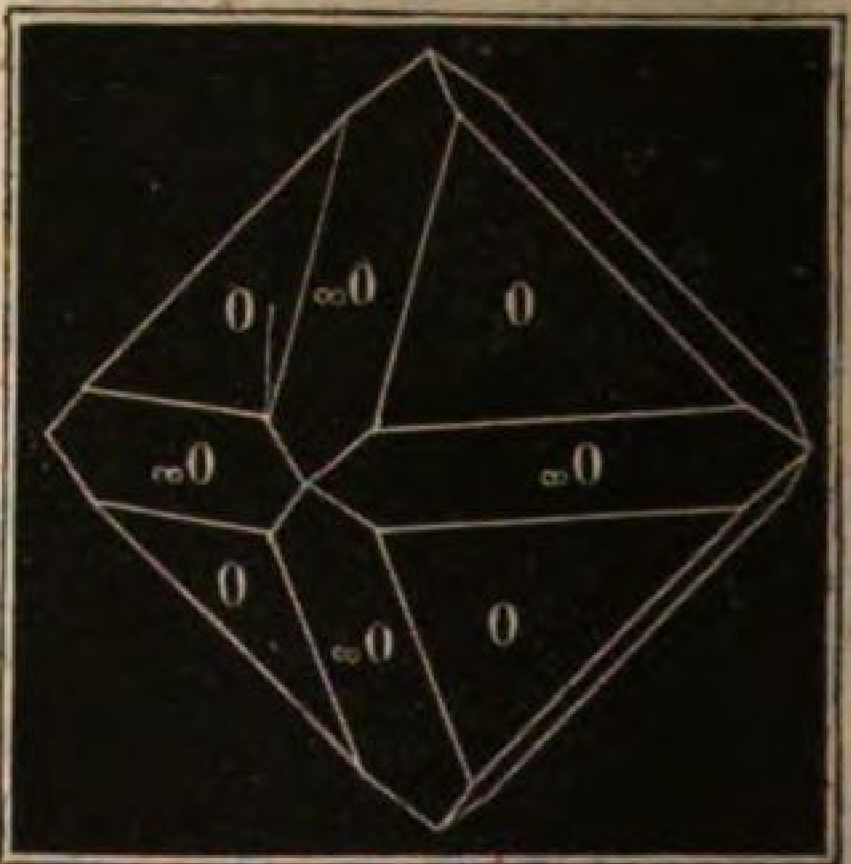
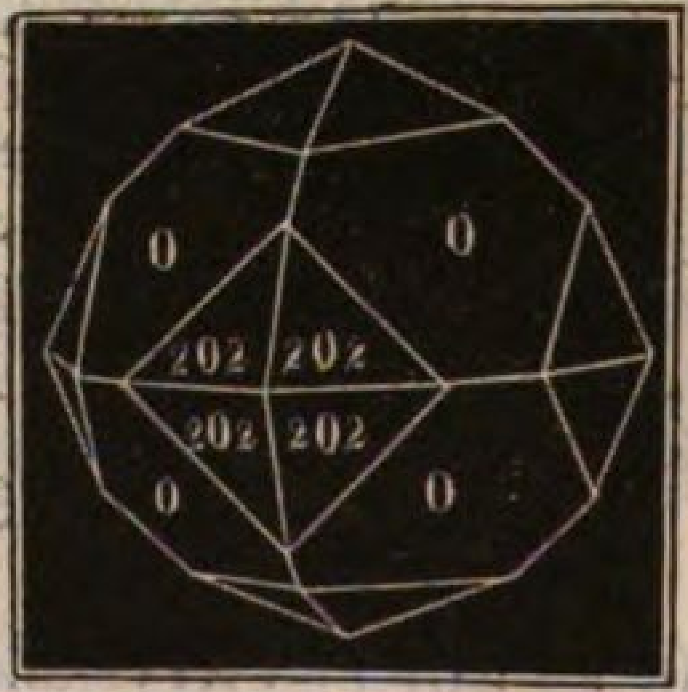


Fig. 73.



kupfererz). Die Flächen eines Ikositetraëders bilden Zuspitzungen der Octaëderecken, wobei die Zuspitzungsflächen auf die Octaëderflächen aufgesetzt sind (Fig. 73 zeigt O.2O2; Chromalaun). Ein Triakisoctaëder bildet an einem vorherrschenden Octaëder Zuschärfungen der Kanten, ein Hexakisoctaëder achtflächige Zuspitzungen der Ecken.

Unter den Combinationen mit dreierlei Flächen (dreizähligen Combinationen) zeigt Fig. 74 die eines vorherrschenden Octaëders mit untergeordneteren Hexaëder- und Dodekaëderflächen (0 . ∞0∞ . ∞0, Alaun, Bleiglanz), Fig. 75 ein Octaëder mit stärker ausgebildeten Hexaëderflächen

Fig. 74.

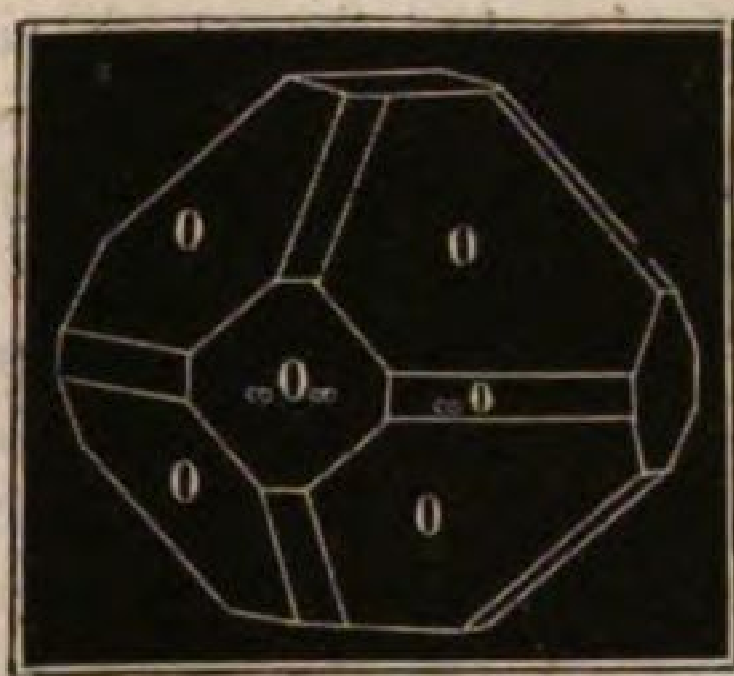
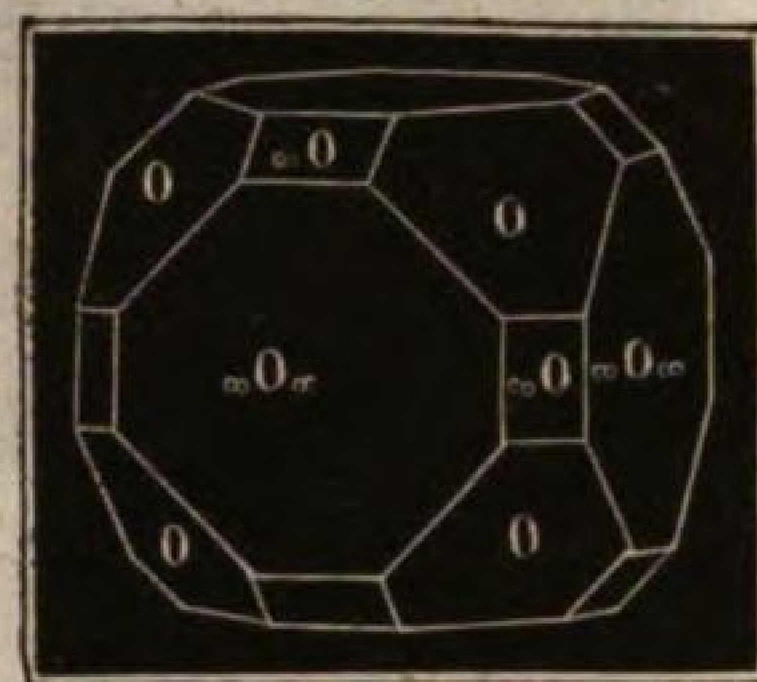
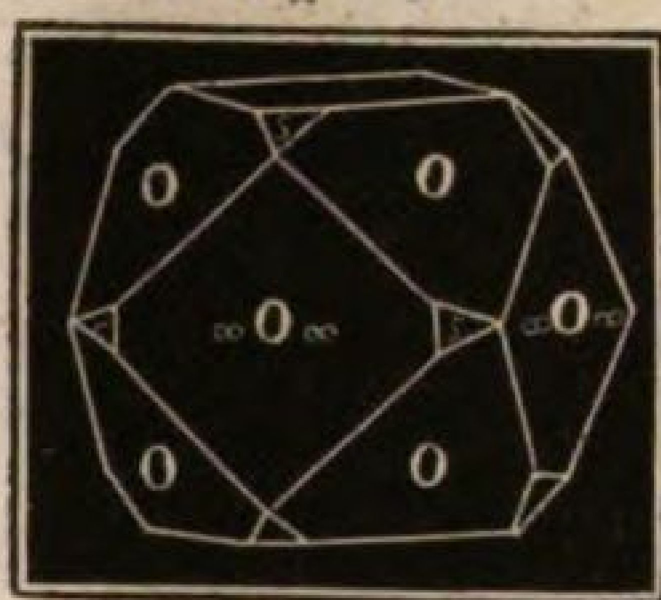


Fig. 75.



und untergeordneteren Rhombendodekaëderflächen (0 . ∞0∞ . ∞0; Alaun, Bleiglanz), und Fig. 76 ein Octaëder mit Hexaëderflächen und untergeordneten Flächen eines Pentagonal-Dodekaëders $(0 . \infty 0 . \frac{20\infty}{2}$, letztere Flächen sind die mit *s* bezeichneten; salpetersaures Bleioxyd). Jede Fläche des Rhomben-Dodekaëders in Fig. 75 bildet mit je zwei anliegenden Octaëderflächen parallele Combinationskanten, jede Fläche des Pentagonal-Dodekaëders in Fig. 76 hingegen divergirende, was beide Combinationen deutlich unterscheidet.

Fig. 76.



An dem vorherrschenden Hexaëder (Fig. 77) bringen die Flächen des Octaëders Abstumpfung der Ecken hervor (Fig. 78 zeigt ∞0∞ . 0; Chlornatrium, Bleiglanz); die Flächen des Tetraëders Abstumpfung der abwechselnden Ecken $(\infty 0 \infty . \frac{0}{2}$ kann man sich leicht vorstellen, wenn man sich an Fig. 77 nur die Ecken vorn oben rechts, vorn unten links, hinten oben links, hinten unten rechts so abgestumpft denkt, wie es in Fig. 78 alle Ecken sind; Boracit, Würfelerz); die Flächen des Rhomben-Dodekaëders gerade Abstumpfung der Kanten (Fig. 79 zeigt ∞0∞ . ∞0, Alaun, Flufsspath); die Flächen des Pentagonal-Dodekaëders schiefe Abstumpfung der Kanten (Fig. 80 zeigt $\infty 0 \infty . \frac{20\infty}{2}$;

Fig. 77.

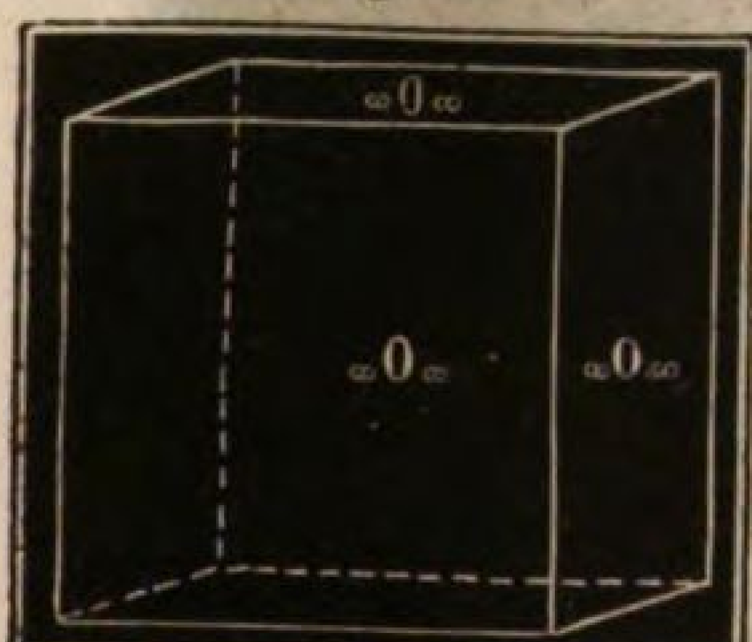


Fig. 78.

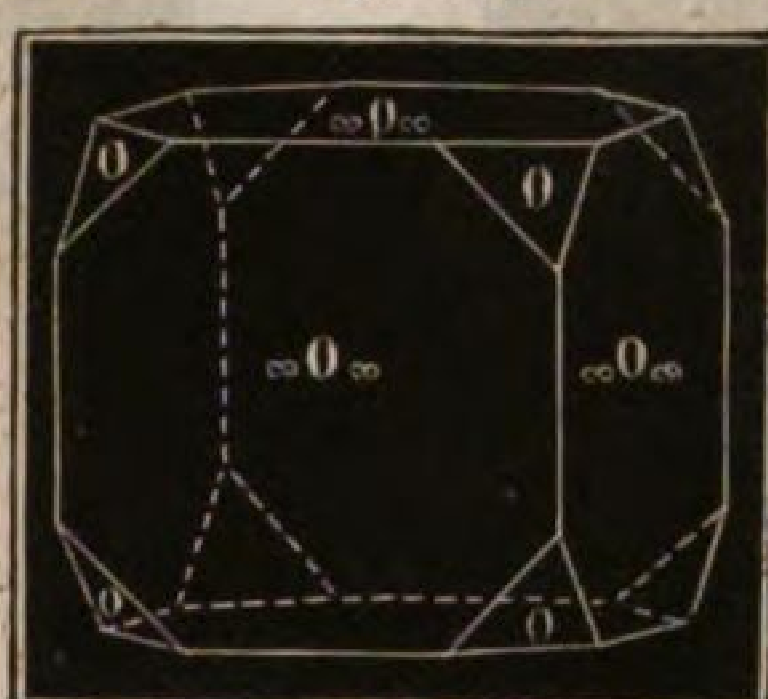


Fig. 79.

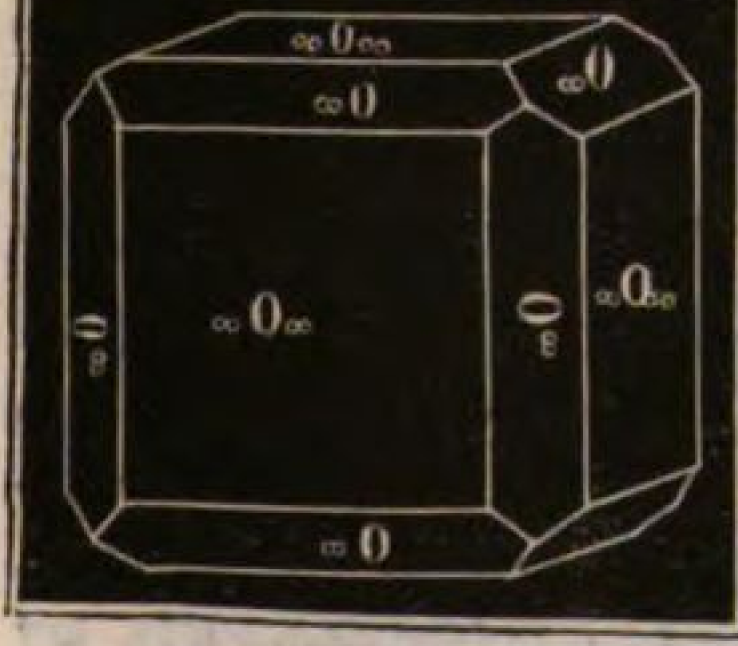
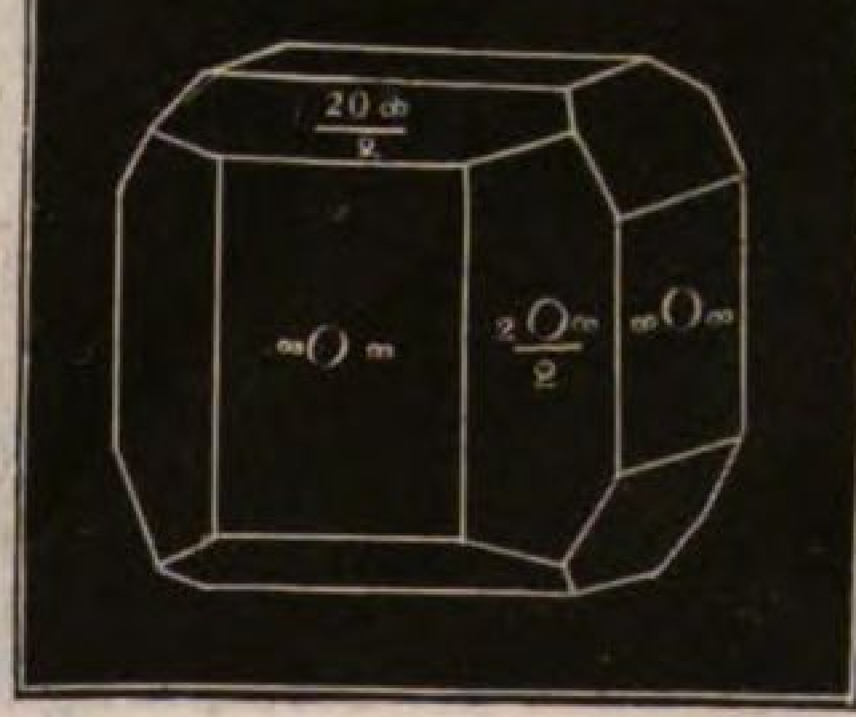


Fig. 80.



Eisenkies); die Flächen eines Tetrakishexaëders Zuschärfung der Kanten (Fig. 81 zeigt ∞O∞ . 3O∞; Flussspath); die Flächen eines Ikositetraëders dreiflächige Zuspitzung der Ecken, wobei die Zuspitzungsflächen auf die Hexaëderflächen aufgesetzt sind (Fig. 82 zeigt ∞O∞ . 2O2; Analcim); die Flächen eines Triakisoctaëders dreiflächige Zuspitzung der Ecken, wobei die Zuspitzungsflächen auf die Hexaëderkanten aufgesetzt sind; die Flächen eines Hexakisoctaëders sechsflächige Zuspitzung der Ecken.

Fig. 81.

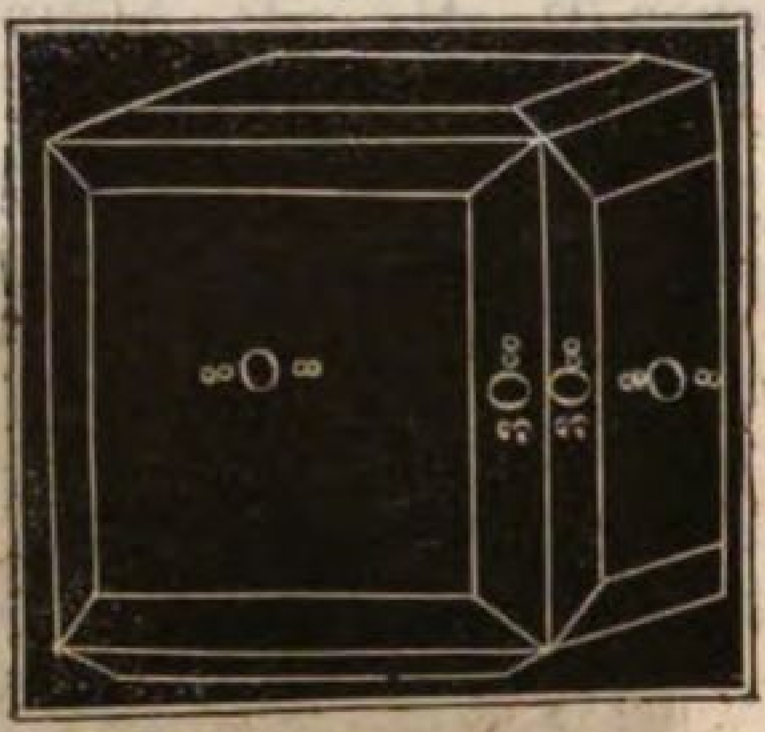
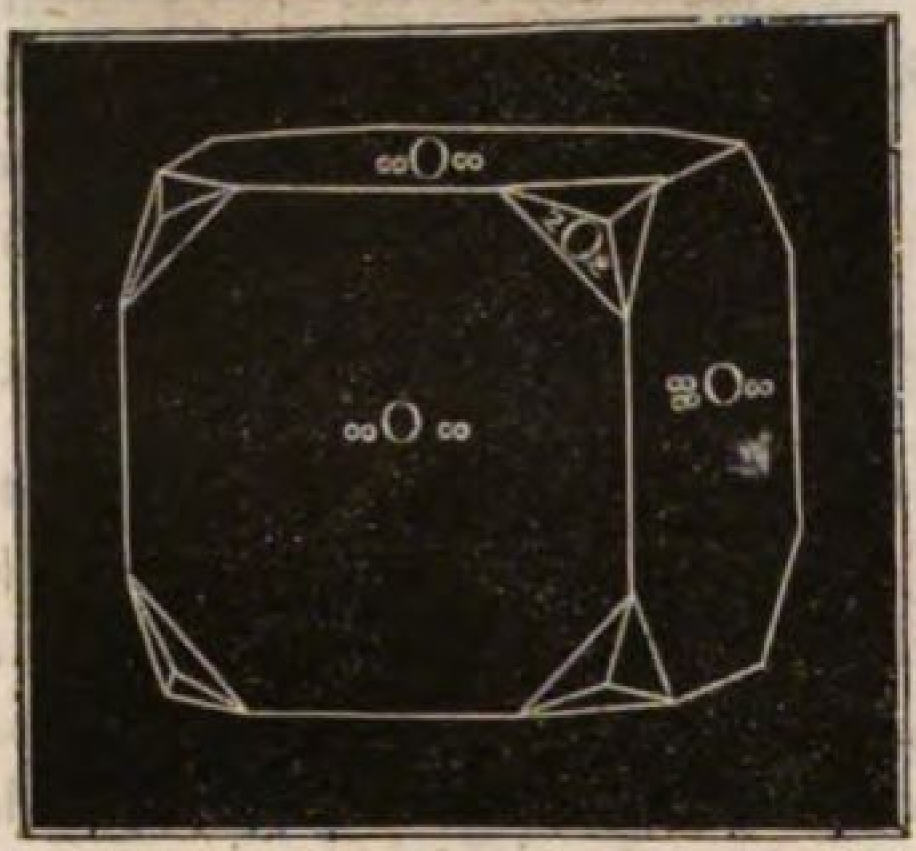


Fig. 82.



An dem vorherrschenden Rhomben-Dodekaëder (Fig. 83) bringen die Flächen des Octaëders Abstumpfung der dreiflächigen Ecken hervor (Fig. 84 zeigt ∞O . O; Magneteisen); die Flächen des Tetraëders Abstumpfung der abwechselnden dreiflächigen Ecken; die Flächen des Hexaëders Abstumpfung der vierflächigen Ecken; die Flächen des Ikositetraëders 2O2 gerade Abstumpfung der Kanten (Fig. 85 zeigt ∞O . 2O2; Granat).

Fig. 83.

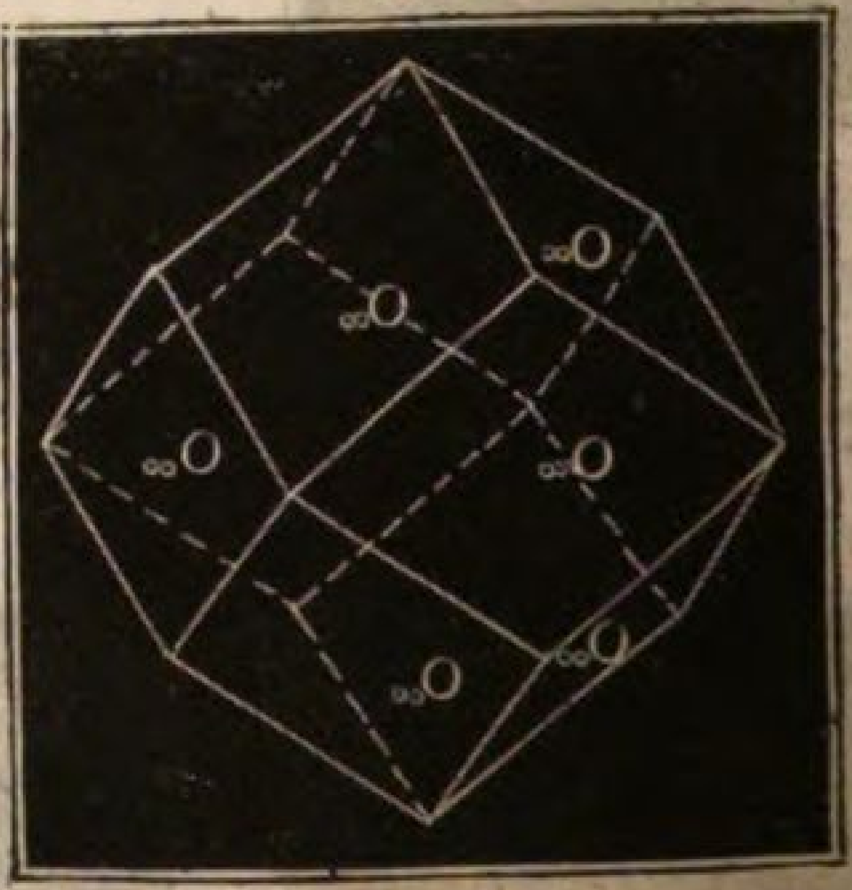


Fig. 84.

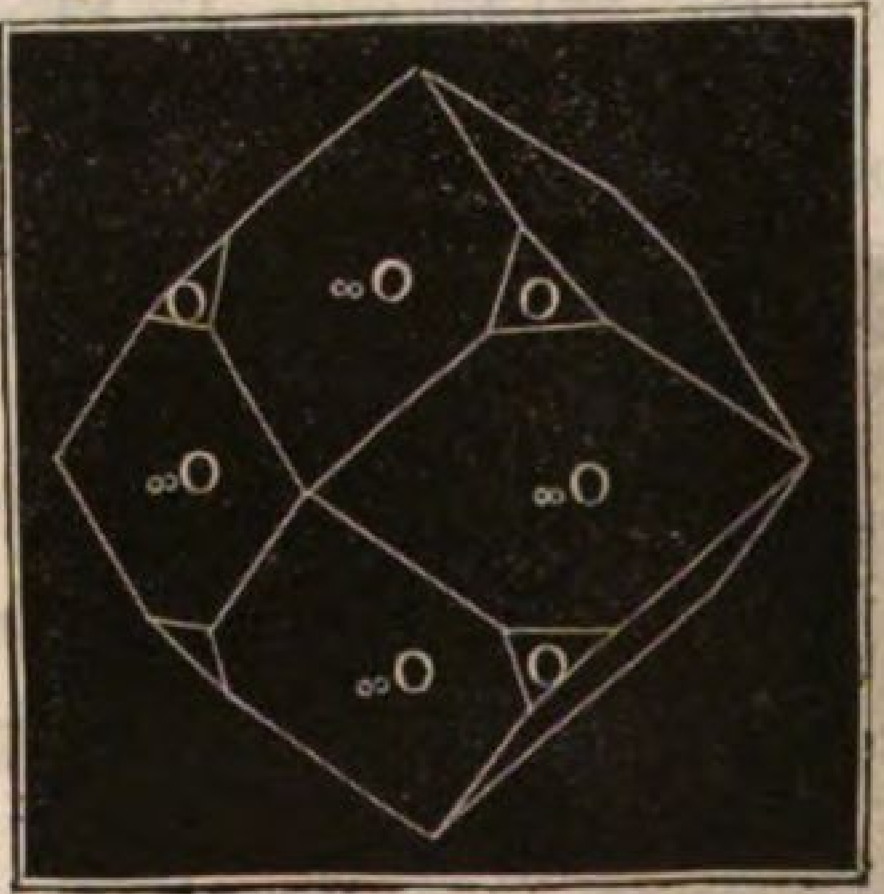
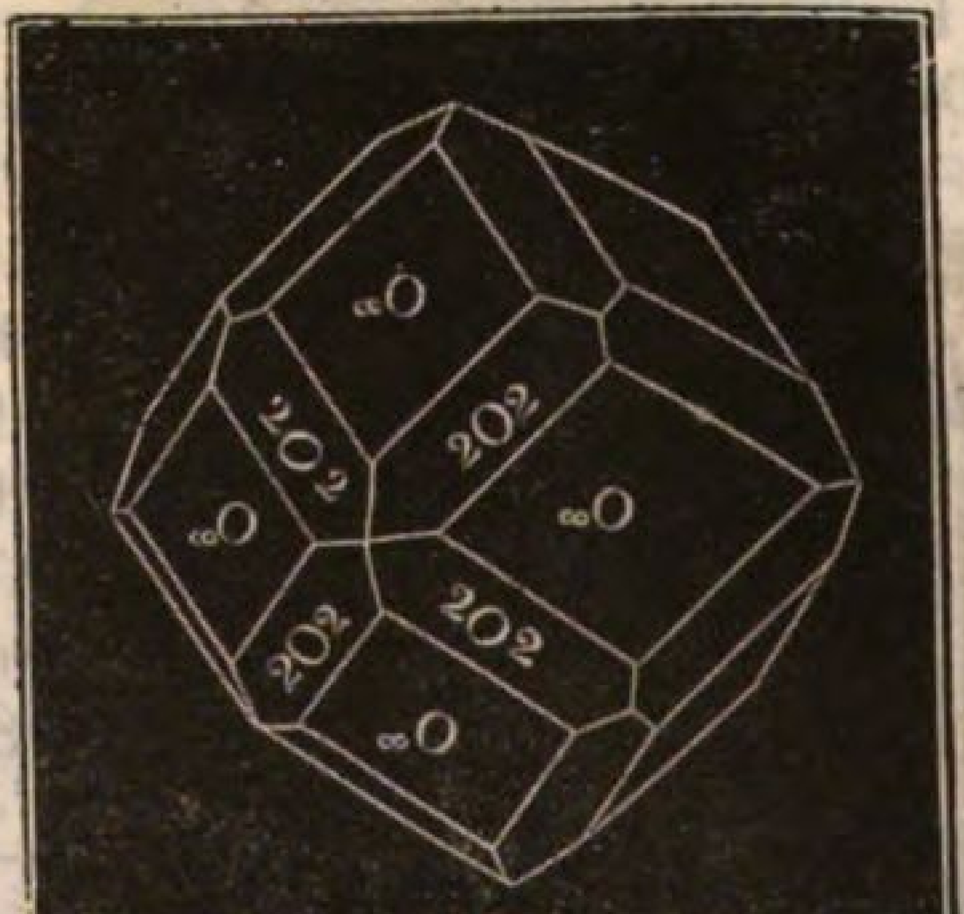


Fig. 85.



An dem vorherrschenden Tetraëder (Fig. 86) bringen die Flächen des in entgegengesetzter Stellung befindlichen Tetraëders Abstumpfung der Ecken hervor (Fig. 87

zeigt $+\frac{0}{2}\cdot-\frac{0}{2}$; Schlippe'sches Salz, Boracit); sind beide in ent-

Fig. 86.

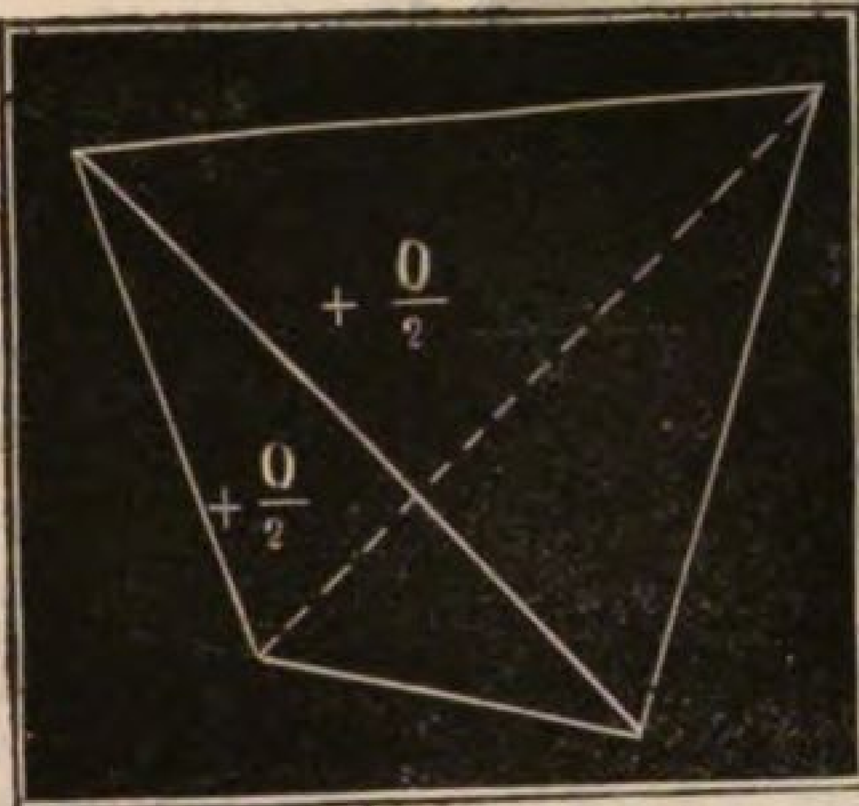
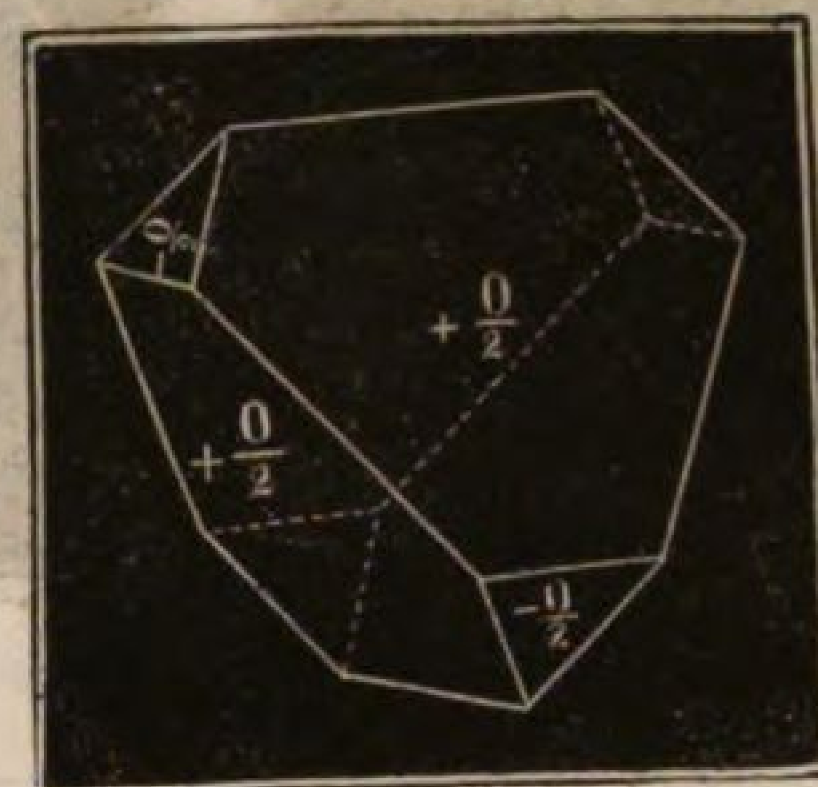


Fig. 87.



gegengesetzter Stellung im Gleichgewicht combinirt, so hat die Combination das Ansehen eines Octaëders Fig. 88, an welchem aber die abwechselnden Flächen verschiedenartig (die einen z. B. matt, die anderen glänzend) sind (Boracit). Die Flächen des Hexaëders bringen an einem vorherrschenden Tetraëder Abstumpfung der Kanten hervor (Fig. 89 zeigt $\frac{0}{2}\cdot\infty0\infty$, Boracit); die Flächen des Rhomben-Dodekaëders drei-

Fig. 88.

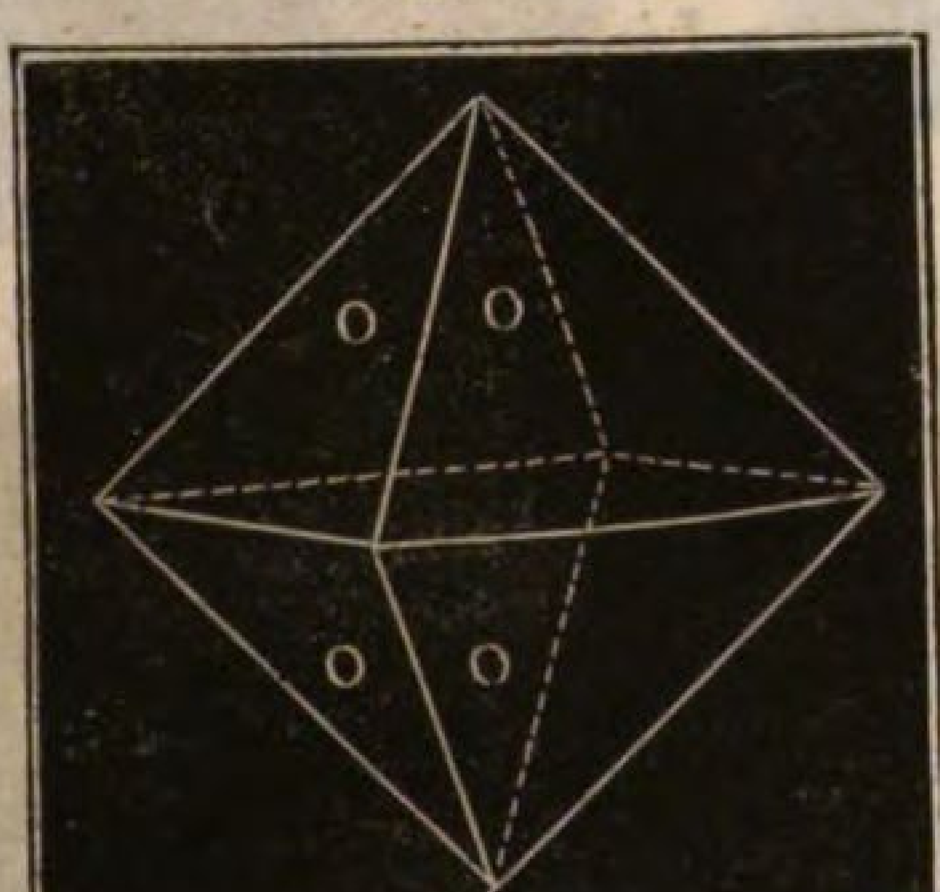


Fig. 89.

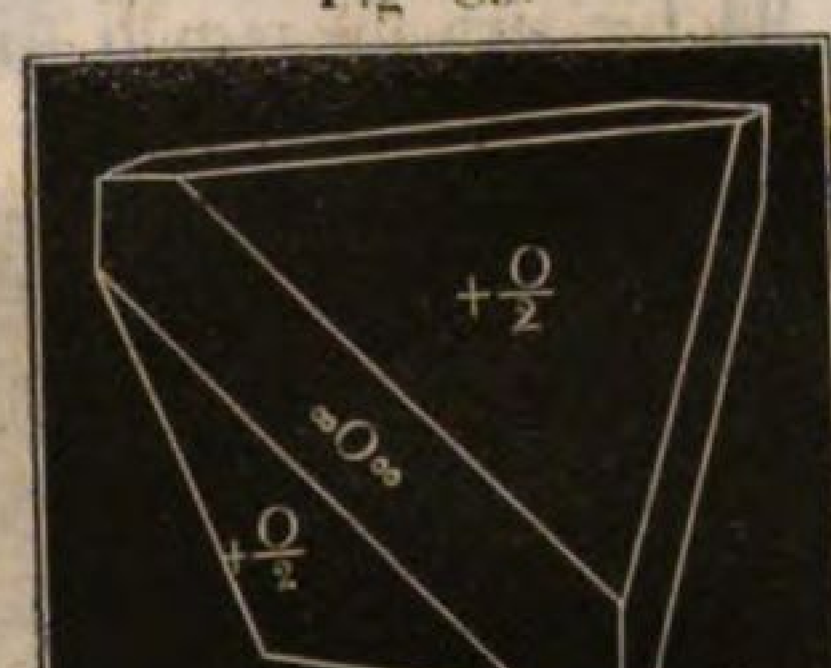
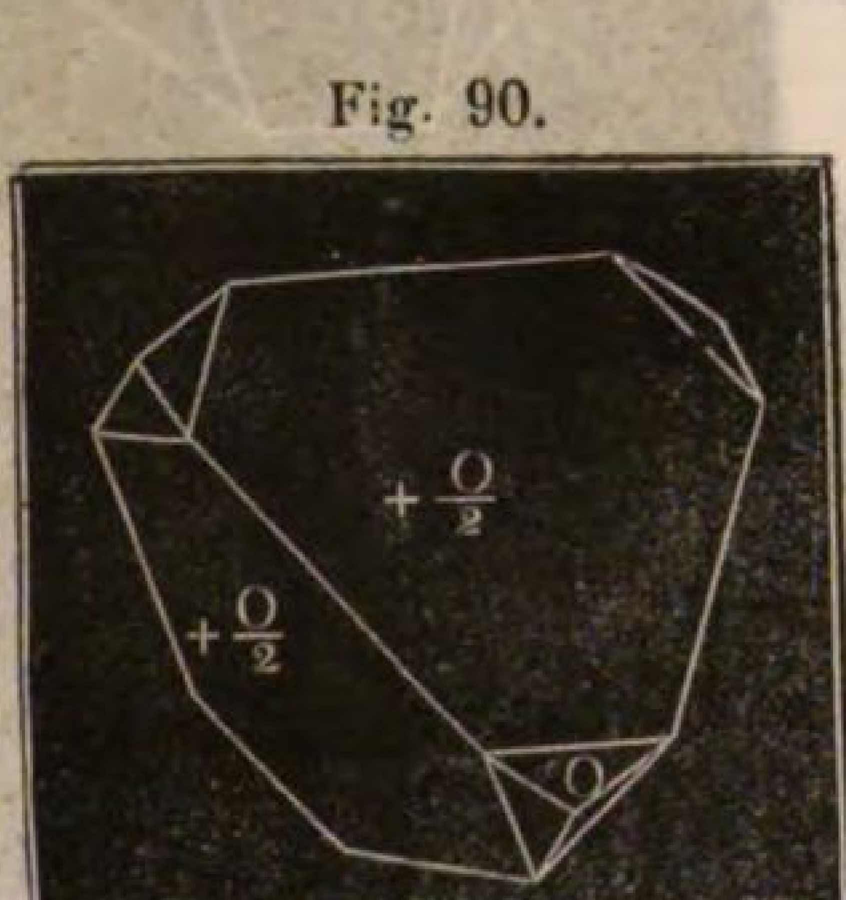


Fig. 90.



flächige Zuspitzung der Ecken, wobei die Zuspitzungsflächen auf die Tetraëderflächen aufgesetzt sind (Fig. 90 zeigt $\frac{0}{2}\cdot\infty0$, essigsaures Uranoxyd-Natron, Fahlerz).

An dem vorherrschenden Penta-

gonal-Dodekaëder (Fig. 91) bringen die Flächen des Octaëders Abstumpfung derjenigen Ecken hervor, in welchen drei gleichartige Kanten zusammenstofsen (vergleiche Seite 643); die Flächen des Würfels gerade Abstumpfung der Grundkanten (Fig. 92 zeigt $\frac{2O\infty}{2} \cdot \infty O \infty$, Eisenkies).

Fig. 91.

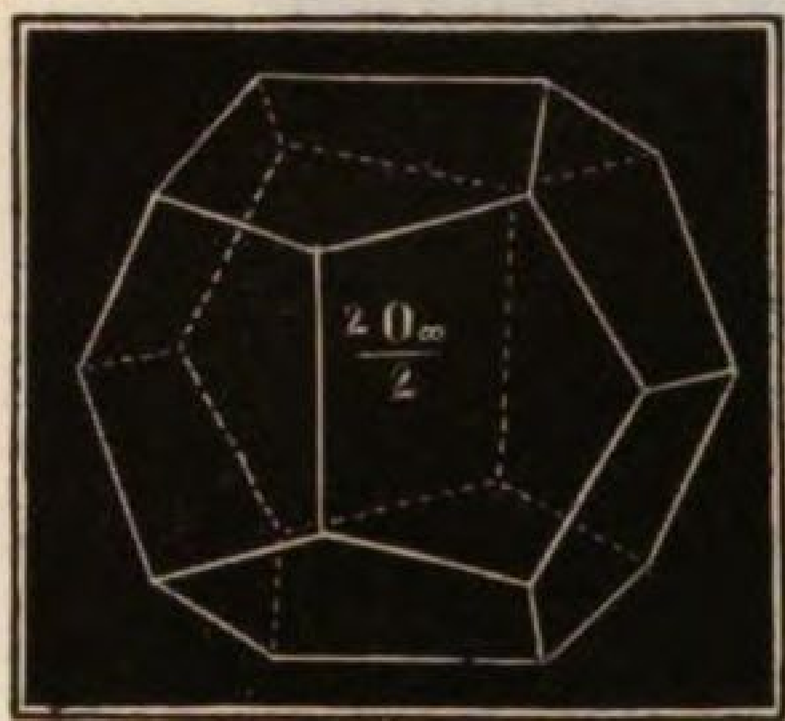
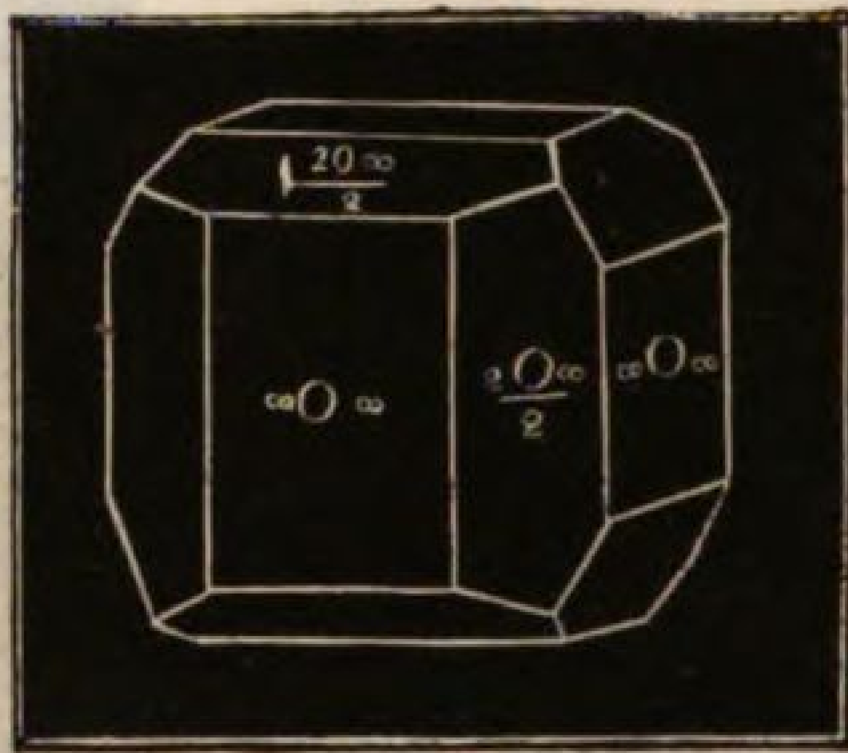


Fig. 92.



Die im Vorstehenden betrachteten Krystallformen zeigen sich an wirklichen Krystallen nicht ganz mit der Regelmäfsigkeit, wie dies in den Beschreibungen und den Zeichnungen vorausgesetzt wurde. Alle wirklichen Krystalle sind unvollkommen ausgebildet oder mehr oder weniger verzerrt; Verzerrung nennt man an einem Krystall diejenige Abweichung von der im höchsten Grad der Regelmäfsigkeit gedachten (idealen) Form, welche darauf beruht, dass nicht alle Flächen, welche an der idealen Form gleich weit vom Mittelpunkt abstehen, dies auch an dem wirklichen thun.

Denkt man sich an dem idealen Octaëder, wie es in Fig. 93 angedeutet ist, die parallelen Flächen vorn oben rechts und hinten unten links parallel mit sich selbst dem Mittelpunkt näher gerückt, so entsteht eine Form, welche in Fig. 93 mit stärkeren Linien angedeutet und in Fig. 94 für sich dargestellt ist; eine Form, welche mit dem idealen Oc-

Fig. 93.

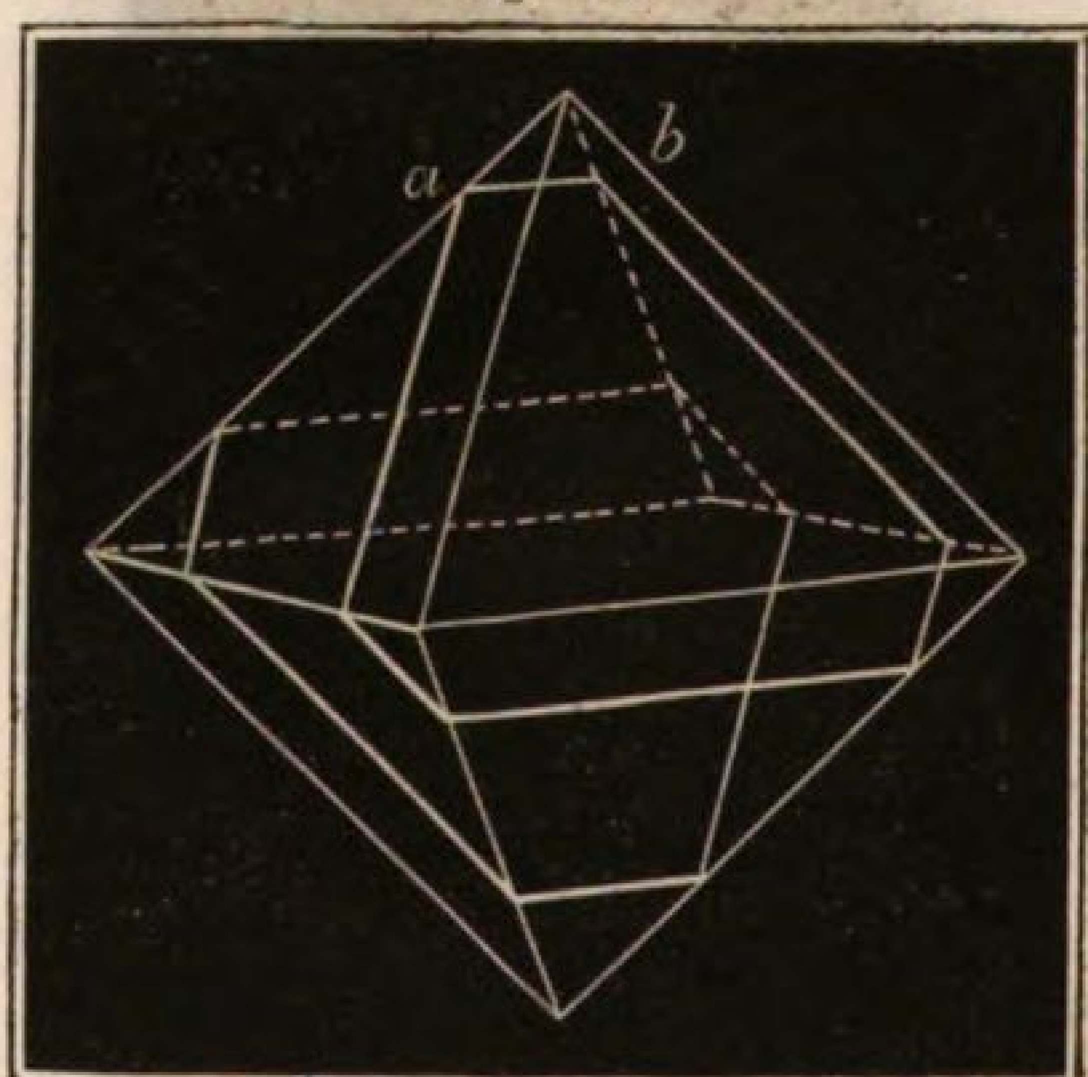
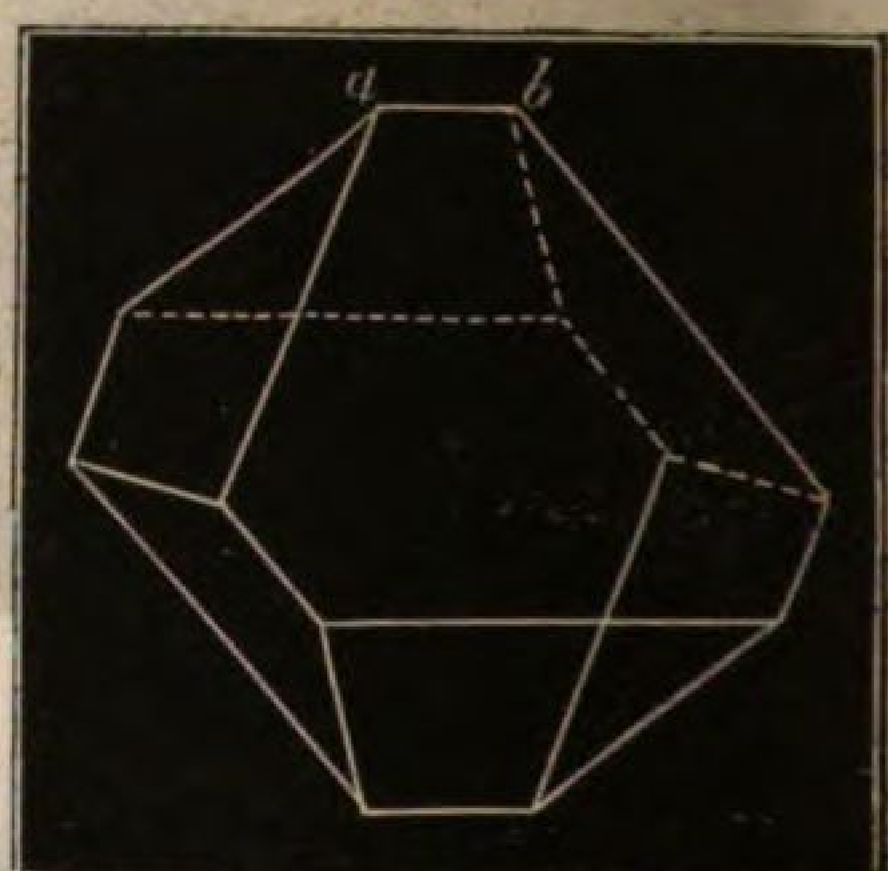


Fig. 94.



taëder das gemein hat, dass jede ihrer Flächen drei Axen gleich weit vom Mittelpunkt schneidet, aber sich dadurch von ihm unterscheidet, dass an ihr zwei Flächen dem Mittelpunkt des Axenkreuzes näher liegen (geringere Centraldistanz haben), als die sechs anderen, während an dem idealen Octaëder alle acht Flächen gleich weit vom Mittelpunkt abstehen.

An dem verzerrten Octaëder, Fig. 94, sind die Ecken des idealen Octaëders zu Kanten verzerrt; die Kante *a b* z. B. ist ein verzerrtes Octaëdereck und verhält sich ganz wie ein solches, wird z. B. durch eine

Hexaëderfläche abgestumpft. Man sieht, wie durch Verzerrung eine Form sehr unkenntlich werden kann; das ideale Octaëder hat 8 gleichseitig-dreieckige Flächen, 12 Kanten und 6 Ecken; das wie Fig. 94 verzerrte hingegen 2 sechseckige und 6 viereckige Flächen, 18 Kanten und 12 Ecken. Die Form der Flächen, die Zahl der Kanten und Ecken kann also an einem wirklichen Krystall durch Verzerrung anders sein als an der idealen Form; was sich hingegen bei der Verzerrung nicht ändert, ist die relative Lage der Flächen zu den Axen und somit auch die Lage der Flächen zu einander, d. h unter welchem Winkel sie zu einander geneigt sind.

Die verzerrte Octaëderform, Fig. 94, wird häufig an Alaun beobachtet, ebenso auch die Fig. 95, welche man sich als ein Octaëder vorstellen kann, an welchem eine Fläche dem Mittelpunkt des Krystalls ganz nahe gerückt ist, oder als ein Fragment, hier die Hälfte, des idealen Octaëders.

Das Hexaëder ist häufig zu anscheinend quadratischen Tafeln zusammengedrückt, indem zwei sich parallele Flächen eine geringere Centraldistanz haben als die vier anderen, oder zur anscheinend quadratischen Säule verzerrt (ähnlich Fig. 96) aus dem entgegengesetzten Grunde.

Fig. 95.

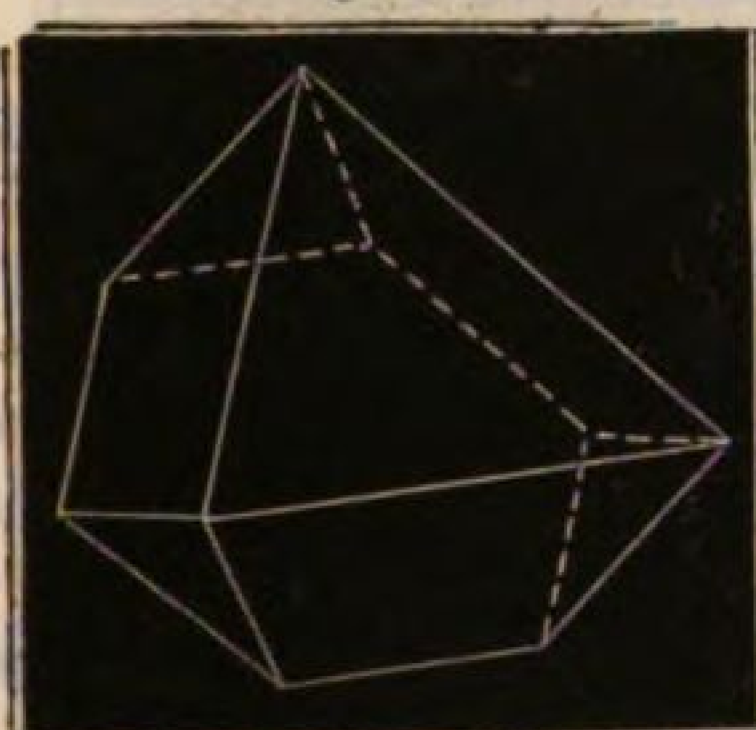
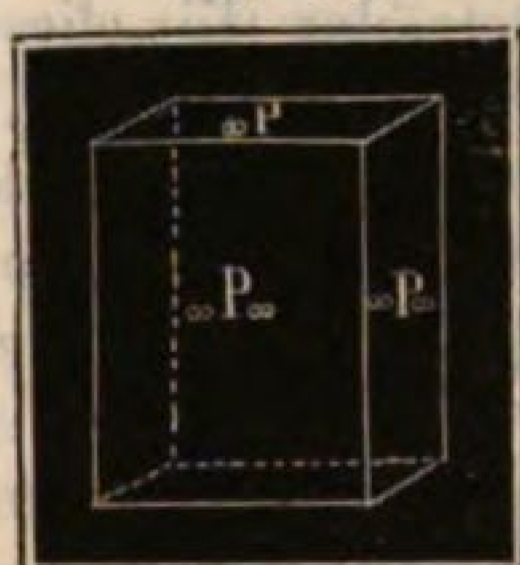


Fig 96.



Verzerrte Combinationen finden sich dadurch, dass schon die an ihnen vorherrschende Form verzerrt ist, oder die sich mit dieser combinirende, so dass einzelne Theile der vorherrschenden Form stärker verändert (abgestumpft z. B.) sind, andere schwächer oder gar nicht. So sind an dem Octaëder oder Hexaëder, wie sie an wirklichen Krystallen sich zeigen, selten alle Kanten oder Ecken (falls eine solche Abänderung sich vorfindet) gleich stark abgestumpft, sondern fast immer einige stark, andere schwach oder gar nicht.

Auch Unvollständigkeit der Form, so dass nur ein Fragment einer idealen Gestalt ausgebildet ist, kann Combinationen unkenntlich machen. Fig. 97 zeigt den Mittelkrystall von Hexaëder und Octaëder vollständig; das salpetersaure Bleioxyd zeigt häufig von dieser Combination nur ein Stück, wie Fig. 98 (es ist mit der Fläche *abcdef* aufgewachsen), welches auch durch stärkere Ausdehnung nach Einer Richtung wie Fig. 99 erscheint.

Fig 97.

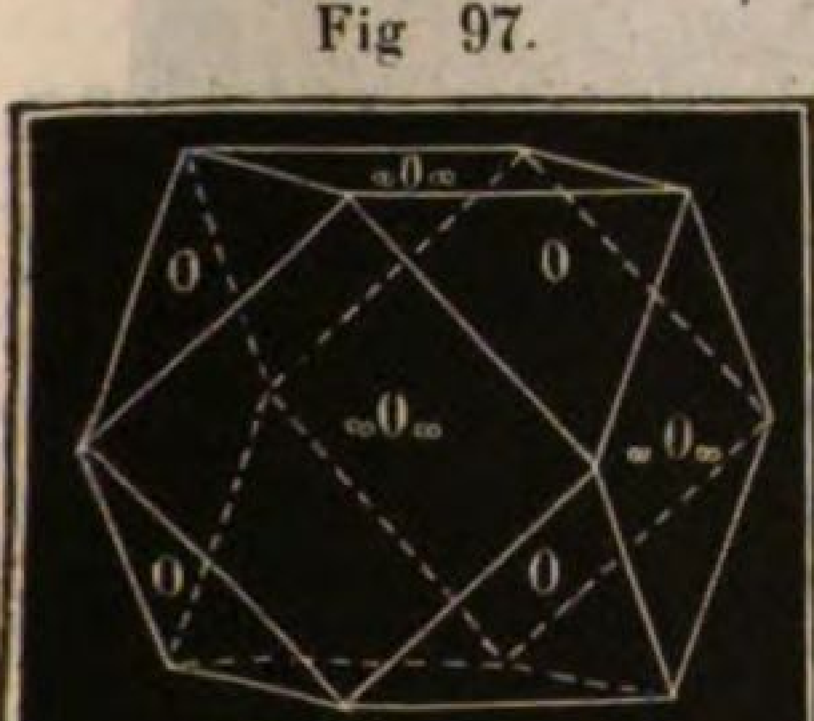


Fig. 98.

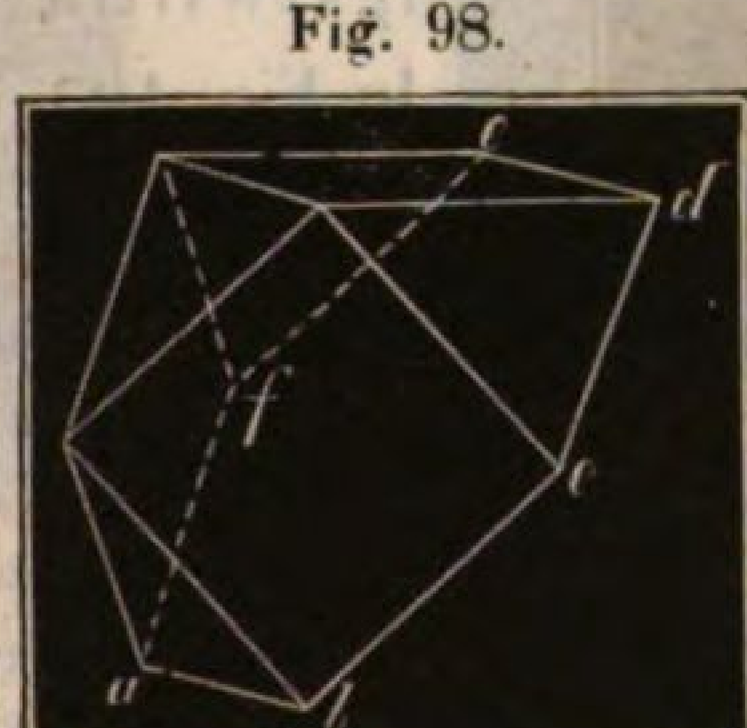
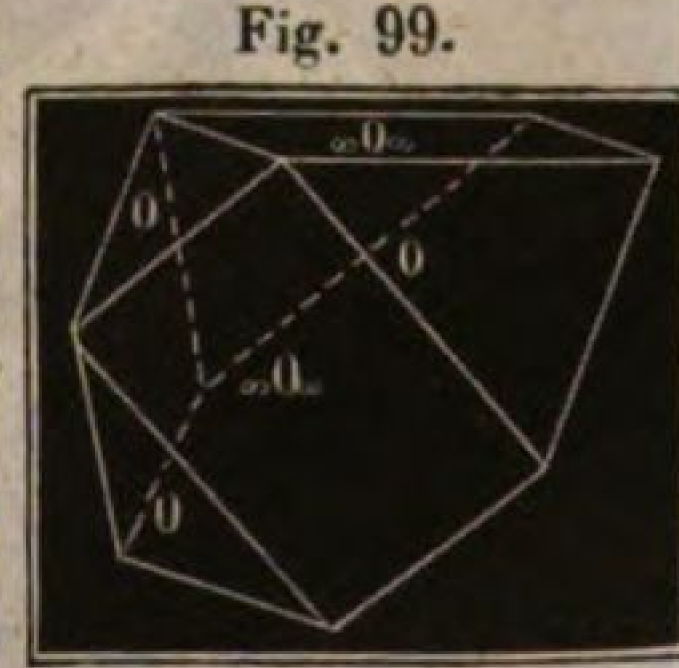


Fig. 99.



Nicht selten sind mehrere Krystalle einer Substanz an einander gewachsen, an einen gröfseren Krystall z. B. mehrere kleinere, und zwar so, dass man durch Verschiebung eines Krystalls parallel mit sich selbst ihn ganz in die Lage eines anderen gebracht denken kann; man sagt dann, es seien mehrere Krystalle in paralleler Stellung mit einander verwachsen. Manchmal aber auch findet Verwachsung ohne parallele Stellung statt, und wenn dann doch sich Regelmäfsigkeit bei der Verwachsung zeigt, so sagt man, es finde Zwillingsbildung statt. Die zwei Krystalle, welche einen Zwilling bilden, haben hierbei immer eine Fläche wirklich gemeinschaftlich (sind mit ihr verwachsen), oder es lässt sich doch eine Ebene so durch beide hindurch gelegt denken, dass sie an jedem der einzelnen Krystalle als eine, derselben einfachen Form angehörige, Abänderungsfläche aufträte. Diese Fläche oder Ebene heifst die Zwillings- oder Zusammensetzungsfläche. Sehr häufig sind die Krystalle, welche einen Zwilling bilden, nicht vollständige Krystalle, sondern nur Krystallfragmente, und man kann sich einen solchen Zwilling dann leicht so denken, als ob ein vollständiger Krystall parallel einer wirklich an ihm vorhandenen oder doch möglichen Krystallfläche durchschnitten und die eine Hälfte gegen die andere um 180° gedreht worden wäre; diese Art von Zwillingen nennt man auch Hemitropien.

Denkt man sich ein Octaëder (für diese Betrachtungsweise vortheilhaft so gestellt, wie es Fig. 100 angiebt), parallel einer Fläche in der Mitte durchschnitten (wie es Fig. 100 andeutet), und die eine Hälfte gegen die andere um 180° gedreht, so entsteht ein Zwilling wie Fig. 101 (Magneteisen, Spinell), dessen zusammensetzende Theile also

Fig. 100

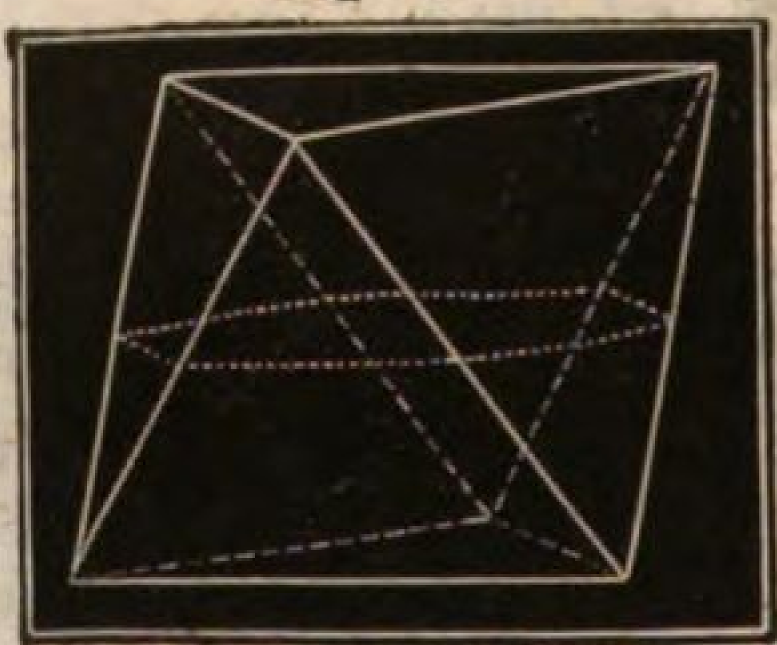
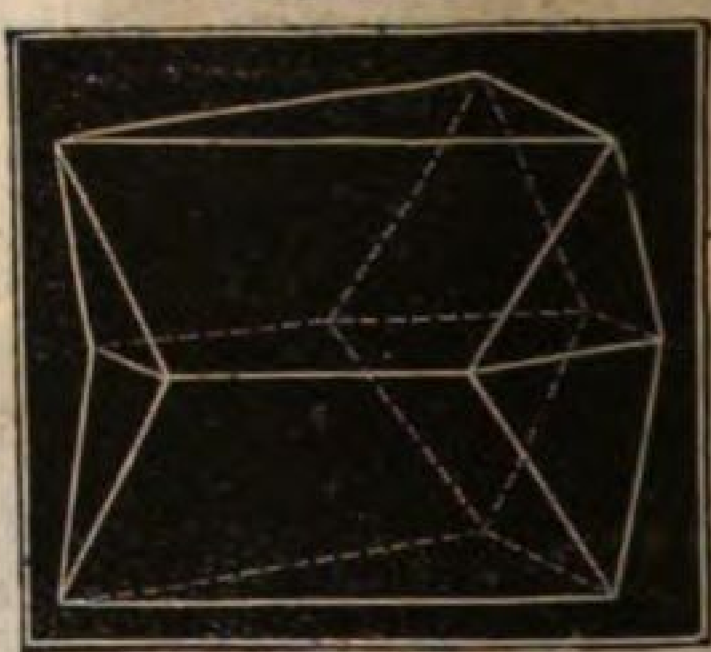


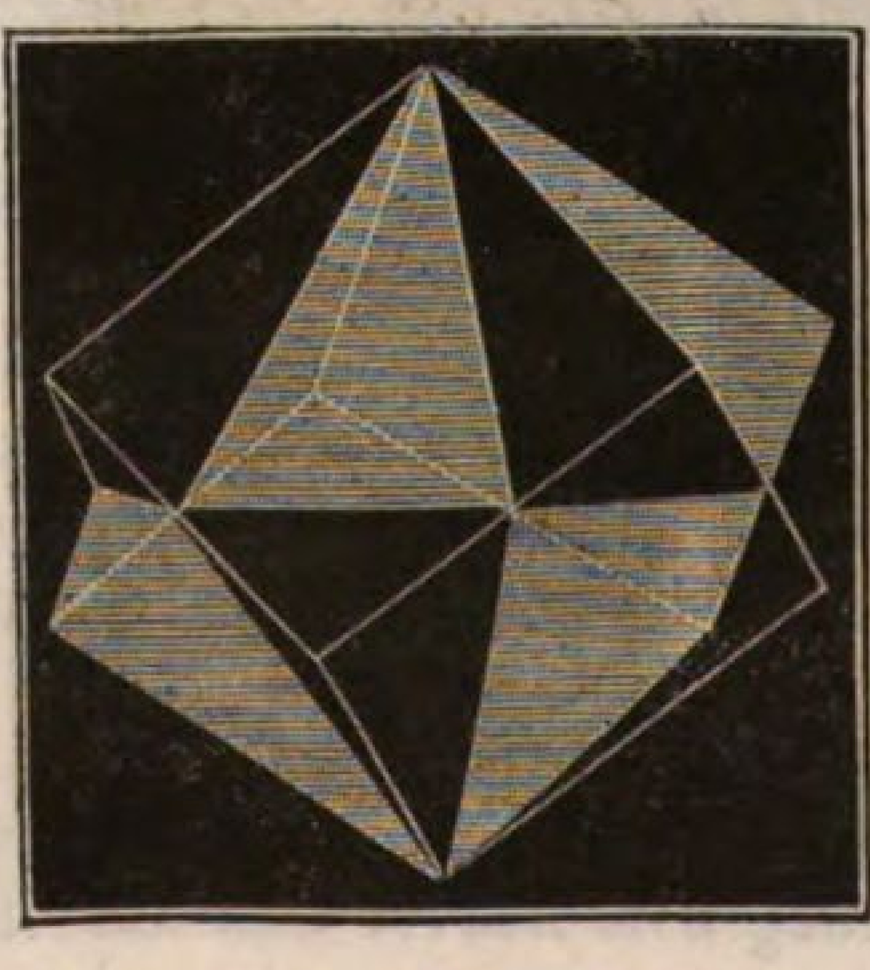
Fig. 101.



Octaëder-Fragmente sind, wie sie Fig. 95 erläutert wurden; die Zusammensetzungs- oder Zwillingsfläche ist einer Octaëderfläche parallel

An diesem Zwilling setzt sich keiner der zusammensetzenden Theile über die Zusammensetzungsfläche fort; solche Zwillinge nennt man Berührungszwillinge.

Fig. 102.

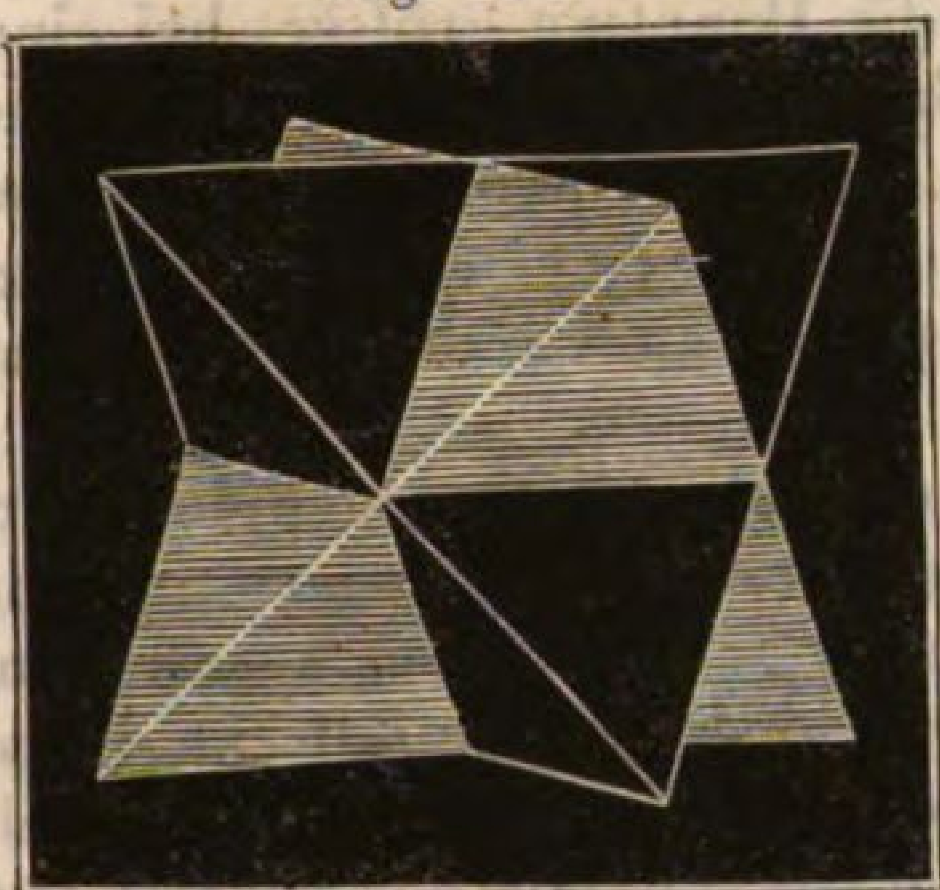


In Fig. 102 ist eine Zwillingsbildung dargestellt, welche sich bei dem Chlorkalium, Salmiak, Bleiglanz, Flussspath u. a. nicht selten findet. Es sind zwei Hexaëder (hier so gezeichnet, dass sie ein Eck nach oben und eins nach unten kehren), welche durcheinander gewachsen sind. Eine Fläche, welche das obere oder untere Eck des einen Hexaëders gerade abstumpft, würde dieselbe Abänderung auch an dem andern

Hexaëder hervorbringen. Eine solche Fläche ist aber eine Octaëderfläche; die gemeinschaftliche, Zwillings- oder Zusammensetzungsfläche ist also parallel einer Octaëderfläche, der eine Krystall gegen den andern um 180⁰ gedreht, aber die zusammensetzenden Krystalle erstrecken sich nicht bis zu einer sie abgränzenden Zusammensetzungsfläche, sondern sind vollständig und über diese hinaus ausgebildet; solche Zwillinge nennt man Durchkreuzungszwillinge.

In den eben betrachteten Fällen von Zwillingsbildung stehen die Axenkreuze der beiden zusammensetzenden Krystalle nicht parallel. Zwillinge mit parallelen Axensystemen können nur bei hemiëdrischen Formen vorkommen; Fig. 103 zeigt zwei nach dieser Art verwachsene Tetraëder, welche Zwillingsbildung bei dem Diamant vorkommt.

Fig. 103.



In dem regulären System kommen bei weitem am häufigsten nur solche Zwillingsbildungen vor, wo die Zwillings- oder Zusammensetzungsfläche einer Octaëderfläche parallel ist.

Quadratisches System.

Alle zu diesem System gehörigen Formen haben zu einander rechtwinklig stehende Axen, von welchen zwei gleichartig sind (die Nebenaxen) und die dritte (die Hauptaxe, eine einzelne Axe) ungleichartig ist; alle kann man so stellen, dass sie gleichartig ausgebildet sind links und rechts und vorn und hinten (an den Enden der Nebenaxen), anders aber oben und unten (an den Enden der Hauptaxe), und dass diese Richtungen rechtwinklig zu einander stehen. Den Nebenaxen bleibt die Bezeichnung *a*, die Hauptaxe wird mit *c* bezeichnet.

Für die genaue Beschreibung jeder quadratisch krystallisirenden Substanz geht man aus von einer quadratischen Pyramide. Eine solche kann nun stumpf (Fig. 104) oder spitz (Fig. 105) seyn; im er-

Fig. 104.

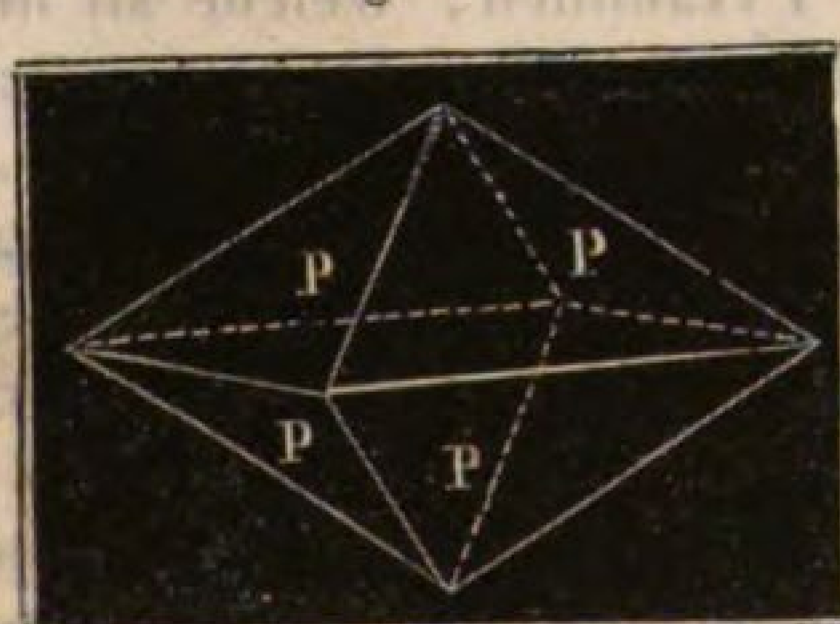
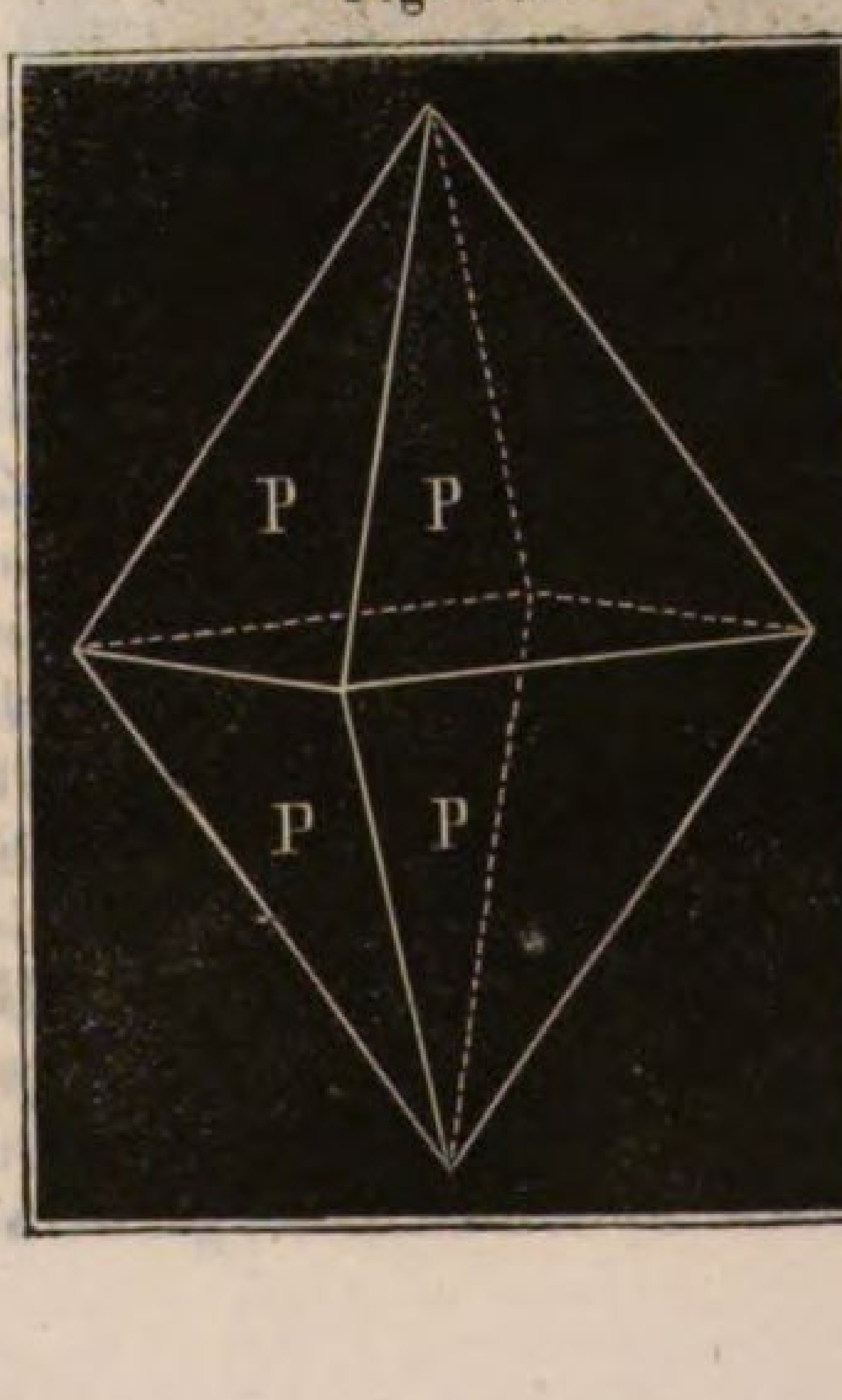


Fig. 105.



steren Fall ist sie begränzt durch 8 stumpfe, im letzteren durch 8 spitze gleichschenklige Dreiecke. Immer hat sie zweierlei Ecken (zwei an den Enden der Hauptaxe liegende Endecken, und vier an den Enden der Nebenaxen liegende Seitenecken) und zweierlei Kanten (acht Endkanten, welche die Endecken und Seitenecken verbinden, und vier Seitenkanten, welche die Seitenecken unter sich verbinden). Das Stumpf- oder Spitzseyn der Pyramiden ist bei den verschiedenen quadratisch krystallisirenden Substanzen sehr verschieden; es wird gemessen durch Angabe der Länge der Hauptaxe, bezogen auf die einer Nebenaxe als Einheit. Bei einer spitzen Pyramide ist die Hauptaxe gröfser, bei einer stumpfen kleiner als eine Nebenaxe; das Quecksilberjodid zeigt eine Pyramide, wo die Hauptaxe 1,997, das saure phosphorsaure Kali eine, wo die Hauptaxe 0,664 mal so grofs ist als eine Nebenaxe. Die Länge der Hauptaxe ist für jede quadratisch krystallisirende Substanz besonders durch Winkelmessung und Rechnung zu bestimmen.

Nicht nur bei Krystallen verschiedener Substanzen zeigen sich verschieden spitze oder stumpfe quadratische Pyramiden, sondern auch an Krystallen einer und derselben Substanz oder selbst an einem und demselben Krystall kommen in dieser Art verschiedene quadratische Pyramiden vor. An dem aus sehr saurer Lösung krystallisirten schwefelsauren Nickeloxydul kommen z. B. Flächen vor, ähnlich wie sie Fig. 106 dargestellt sind. Schon hieraus und namentlich aus Fig. 107 wird klar,

Fig. 106.

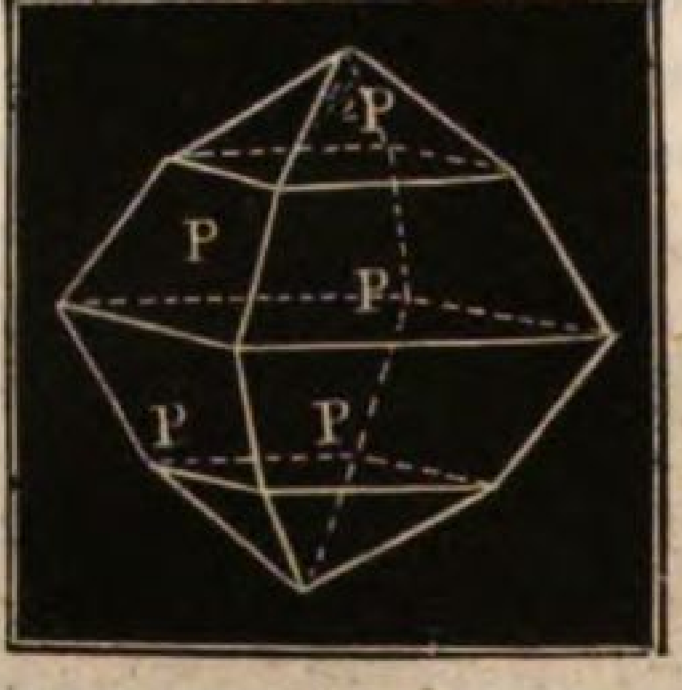
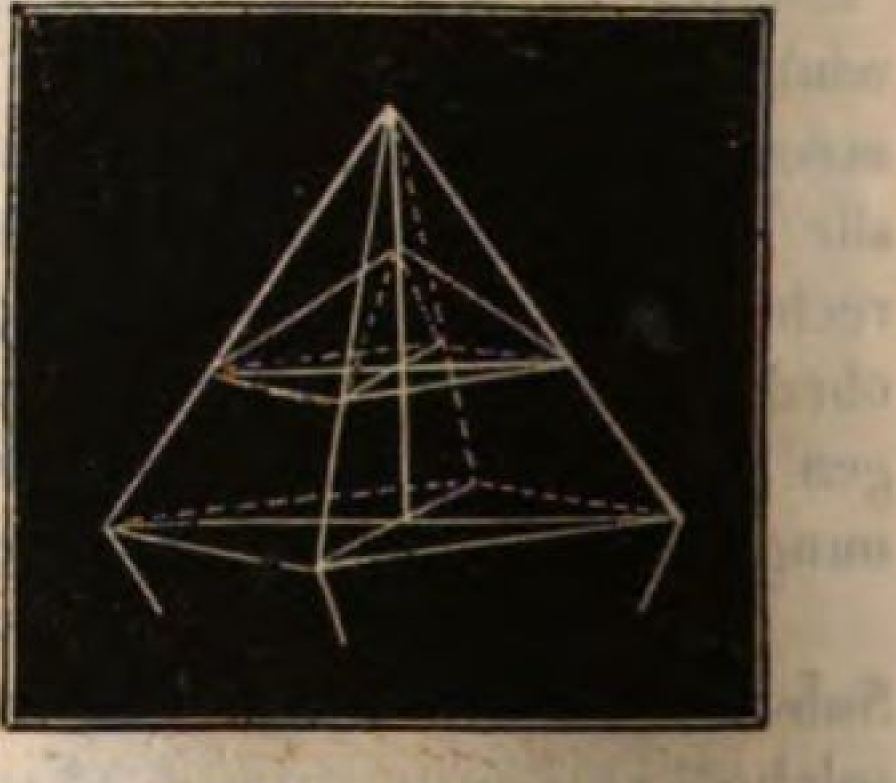


Fig. 107.



wie diese Flächen zweien verschiedenen Pyramiden angehören; bei dem schwefelsauren Nickeloxydul ist die Hauptaxe der spitzeren 1,888, die der stumpferen 0,944 mal so grofs, als eine Nebenaxe. Die Längen der Hauptaxen dieser zwei Pyramiden, bezogen auf die Länge einer Nebenaxe als Einheit, stehen also unter sich in einem einfachen Verhältniss, 2:1, und dies zeigt sich bei allen Pyramiden, welche an derselben Substanz vorkommen, nur ist das Verhältniss nicht immer 2:1, sondern manchmal auch 3:1, 3:2 u. s. f.

Unter den verschiedenen Pyramiden, wenn deren mehrere an einer und derselben Substanz vorkommen, sucht man diejenige aus, deren Flächen gewöhnlich am vorherrschendsten ausgebildet sind, und bezeichnet diese als Grundform (für das schwefelsaure Nickeloxydul z. B. diejenige, deren Hauptaxe = 1,888). Die Flächen derselben schneiden die Axen in dem Verhältniss $a:a:c$ (wenn man a und c bestimmte Längen der Nebenaxen und der Hauptaxe bedeuten lässt, $a = 1$ und c bei dem schwefelsauren Nickeloxydul z. B. = 1,888 setzt), die anderen quadratischen Pyramiden, deren Vorkommen eben besprochen wurde, schneiden nun die Axen in dem Verhältniss $a : a . mc$, wo m eine

Zahl bedeutet, die ein einfaches und rationales Verhältniss ausdrückt, z. B. 3, 2, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ u. s. f.

Das weitläufigere Zeichen der Grundform $a : a : c$ schreibt man kürzer P, das einer anderen Pyramide $a : a : mc$ schreibt man mP, indem man in der abgekürzten Formel diejenige Veränderungszahl vor P setzt, welche angiebt, wie viel mal gröſser oder kleiner in einer anderen Pyramide die Hauptaxe ist, als in der Grundform (die Länge der Hauptaxe immer bezogen gedacht auf die Länge einer Nebenaxe als Einheit). mP, wo $m > 1$, bezeichnet also eine spitzere, — mP, wo $m < 1$, bezeichnet also eine stumpfere Pyramide als die angenommene Grundform ist.

Es wurde eben das Vorkommen verschiedener Pyramiden betrachtet, welche aber doch noch alle darin übereinstimmen, dass ihre Flächen ähnlich liegen, nämlich alle so, dass sie die zwei einmal angenommenen Nebenaxen gleich weit vom Mittelpunkte schneiden. Hat man an einer Substanz eine Grundform P angenommen und diese so gestellt, dass eine Nebenaxe nach vorn und die andere Nebenaxe von links nach rechts gerichtet ist, so liegt an jeder anderen dieser sonst noch vorkommenden Pyramiden mP ein Seiteneck vorn, oder eine Endkante erstreckt sich von oben oder unten nach vorn. Es kommen aber auch Pyramiden vor, deren Flächen anders liegen, so dass sie nach vorn nicht ein Seiteneck, sondern eine Seitenkante hinwenden. An der Grundform sind zuweilen die Endkanten abgestumpft, wie Fig. 108; denkt man sich diese Abstumpfungsflächen vergröſsert, so entsteht eine quadratische Pyramide in der Stellung, wie sie Fig. 109 zeigt. Diese (von

Fig. 108.

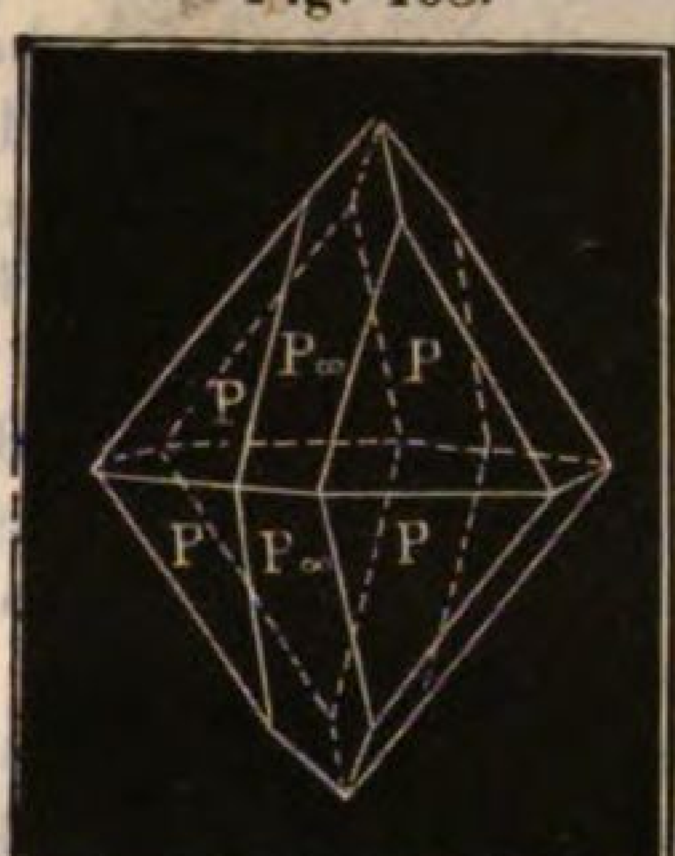
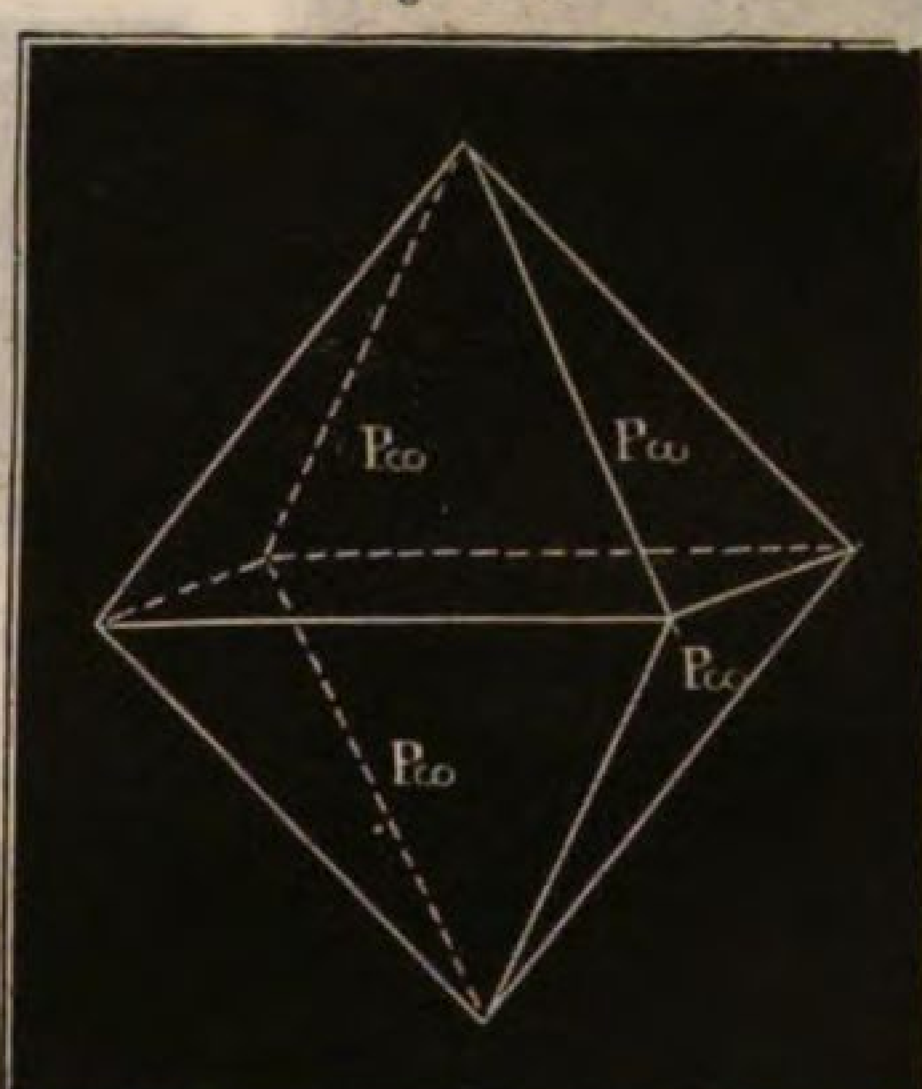


Fig. 109.



der in dem Vorhergehenden für quadratische Pyramiden angenommenen abweichende) Stellung kommt ihr zu nach ihrer Art des Auftretens in Fig. 108; denkt man sich in Fig. 109 ein Axenkreuz eingelegt, so dass die Nebenaxen von vorn nach hinten und von links nach rechts gerichtet sind, so münden sie hier in den Mittelpunkten der Seitenkanten.

Wenn also für eine Substanz eine bestimmte Pyramide als Grundform ($a : a : c$ oder P) gewählt und richtig gestellt ist (mit einem Seiteneck nach vorn), so können auſserdem zweierlei Arten von Pyramiden vorkommen: **Pyramiden erster Ordnung** ($a : a : mc$ oder mP), welche bei vollständiger Ausbildung auch ein Seiteneck nach vorn wenden, und **Pyramiden zweiter Ordnung**, welche bei vollständiger

Ausbildung eine Seitenkante nach vorn wenden. Jede Fläche der letzteren schneidet eine Nebenaxe und die Hauptaxe, und geht parallel mit der anderen Nebenaxe; ihr Zeichen ist $a : \infty\, a : mc$ oder abgekürzt $mP\infty$, indem man in der abgekürzten Formel diejenige Veränderungszahl hinter P setzt, welche sich auf eine Nebenaxe bezieht.

An quadratischen Krystallen kommen weiter Flächen vor, welche durch die Hauptaxe und mit den beiden Nebenaxen parallel gehen, oder welche, durch die Nebenaxen gelegt, die Hauptaxe im Mittelpunkt des Axensystems schneiden würden. Man nennt sie Endflächen und ihr Zeichen ist $a : a : oc$ oder abgekürzt oP.

Denkt man sich eine Pyramide erster Ordnung ($a : a : mc$ oder mP) durch Verlängerung ihrer Hauptaxe (Vergröfserung von m) immer spitzer werdend, so ist die Gränze dafür, dass die Hauptaxe unendlich grofs wird; die Flächen erstrecken sich dann in der Richtung von $a : a : \infty c$ oder ∞P, schneiden die zwei Nebenaxen gleich weit vom Mittelpunkt und gehen parallel mit der Hauptaxe. Die so entstehende Form von vier Flächen nennt man das erste quadratische Prisma; sie ist eine oben und unten ungeschlossene Form; Fig. 110 zeigt sie oben und unten durch Endflächen begränzt.

Denkt man sich dasselbe für eine Pyramide zweiter Ordnung ($a : \infty a : mc$ oder $mP\infty$), so erhält man eine eben solche Form, ein zweites quadratisches Prisma ($a : \infty a : \infty c$ oder $\infty P\infty$), welches sich von dem ersten quadratischen Prisma durch seine Stellung unterscheidet. Jede Fläche des zweiten quadratischen Prismas schneidet eine Nebenaxe und geht parallel mit der zweiten Nebenaxe und Hauptaxe; Fig. 111 zeigt ein solches oben und unten durch die Endflächen begränzt.

Fig. 110.

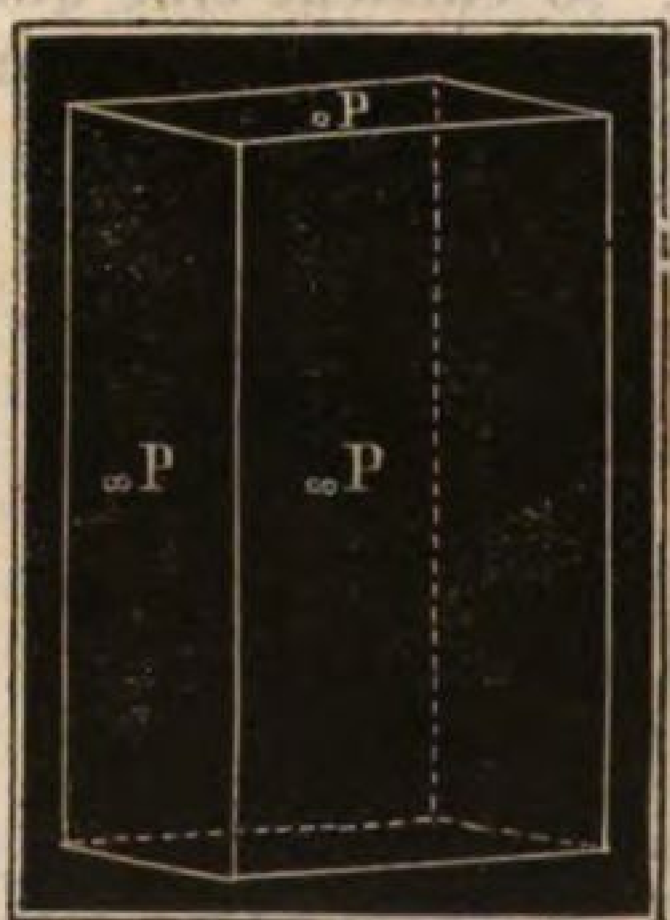
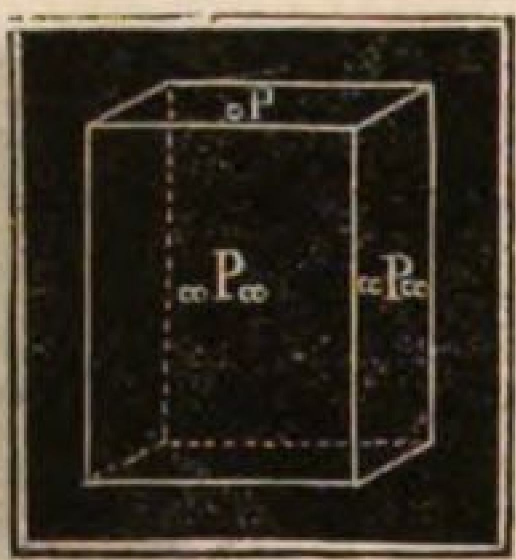


Fig. 111.



Bei dem ersten quadratischen Prisma liegt eine Kante vorn, bei dem zweiten eine Fläche.

Das erste quadratische Prisma ∞P und die Pyramiden erster Ordnung mP nennt man Formen gleicher Ordnung, sofern die Flächen aller die zwei Nebenaxen gleich weit vom Mittelpunkt schneiden. Das zweite quadratische Prisma $\infty P\infty$ und die Pyramiden zweiter Ordnung $mP\infty$ sind ebenso unter sich gleicher Ordnung. Aber ∞P und $mP\infty$ oder $\infty P\infty$ und mP sind Formen entgegengesetzter Ordnung.

Es sind dies die wichtigsten einfachen Formen des quadratischen Systems. Andere holoëdrische kommen zu selten vor, als dass sie hier ausführlicher zu betrachten wären, z. B. die symmetrisch-achtseitige Pyramide, deren Flächen von a auf einer Nebenaxe nach dem nfachen Abstand (na) auf der anderen Nebenaxe und nach mc auf der Hauptaxe sich erstrecken ($a : na : mc$ oder mPn), und das symmetrisch-achtseitige Prisma ($a : na : \infty a$ oder ∞Pn).

Die wichtigsten quadratischen Combinationen sind folgende.

An einer Grundform *P* (Fig. 112) werden die Endecken abge-

Fig. 112.

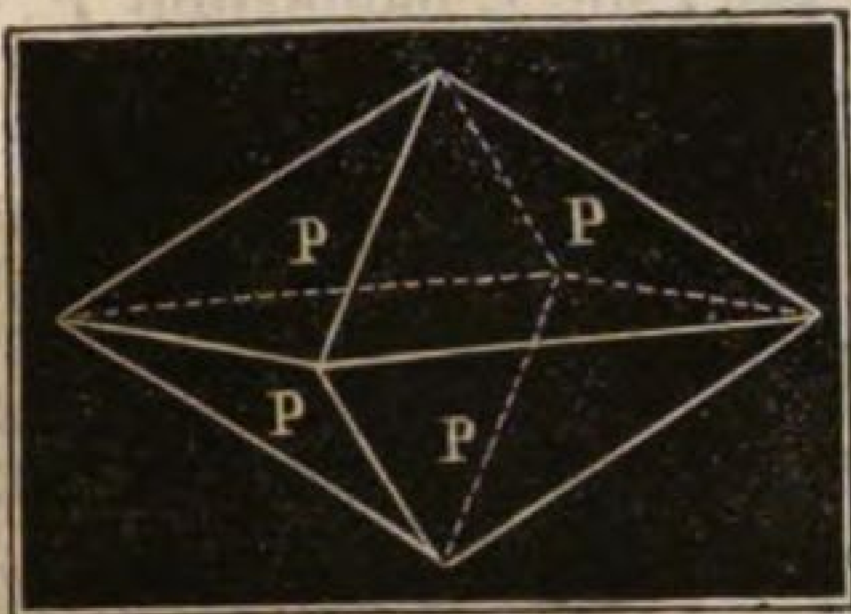
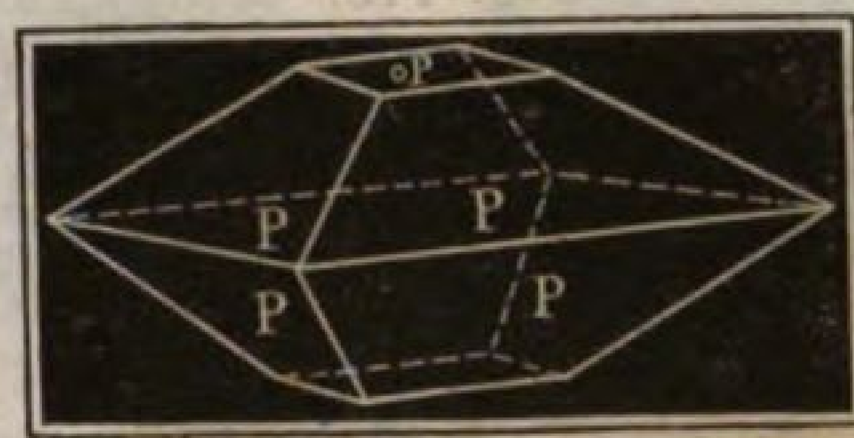
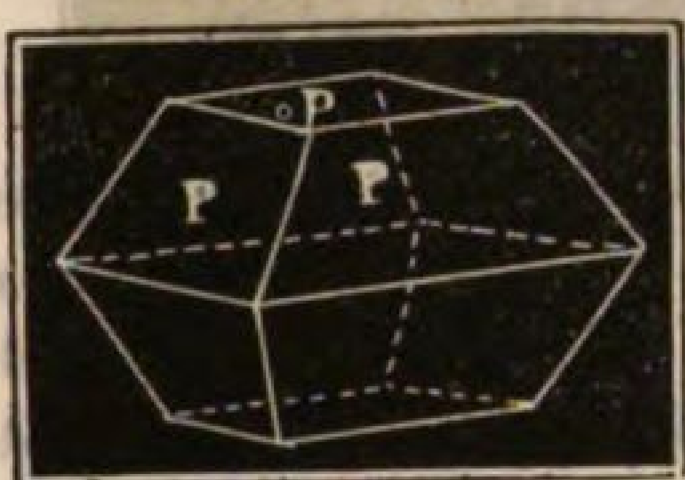


Fig. 113.



stumpft durch die Endflächen *oP* (Fig. 113 oder Fig. 114; das gelbe Blutlaugensalz, schwefelsaures oder selensaures Nickeloxydul u. a. zeigen häufig diese Form); die Seitenecken werden abgestumpft durch das zweite quadratische Prisma $\infty P \infty$ (Fig. 115; Honigstein, Kupferchlorid-Chlorkalium). Ueberhaupt werden an jeder Pyramide die Seitenecken abgestumpft durch das Prisma entgegengesetzter Ordnung.

Fig. 114.



Die Seitenkanten werden an einer Grundform *P* abgestumpft durch das erste quadratische Prisma ∞P (Fig. 88, Zinnstein); überhaupt an

Fig. 115.

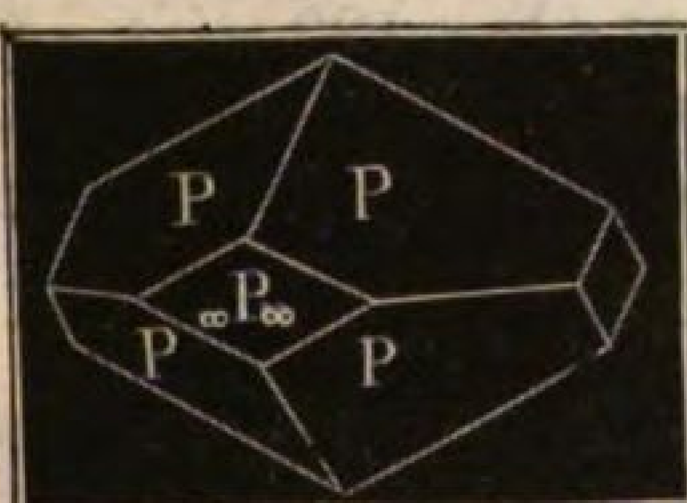
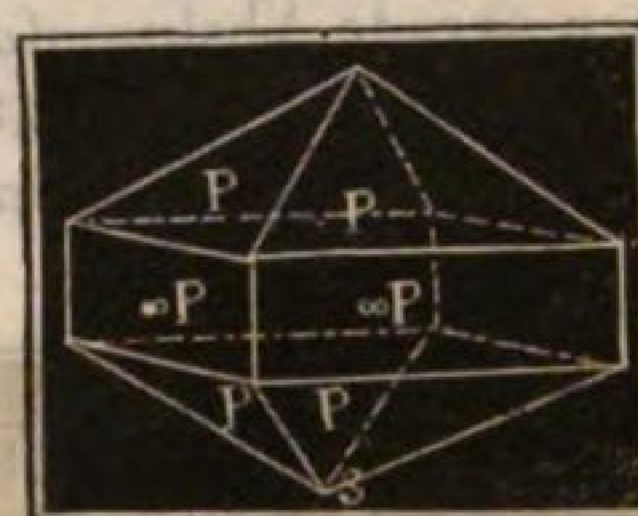


Fig. 116.



jeder quadratischen Pyramide durch das Prisma gleicher Ordnung. Die Endkanten werden an einer Grundform *P* abgestumpft durch die Pyramide zweiter Ordnung $P\infty$. In Fig. 117 sieht man, wie die Endkanten einer Grundform $P = a:a:c$ dieselbe Lage haben wie die Flächen einer Pyramide $P\infty = a:\infty a:c$; Fig. 118 zeigt eine Combination $P.P\infty$ für sich.

Fig. 117.

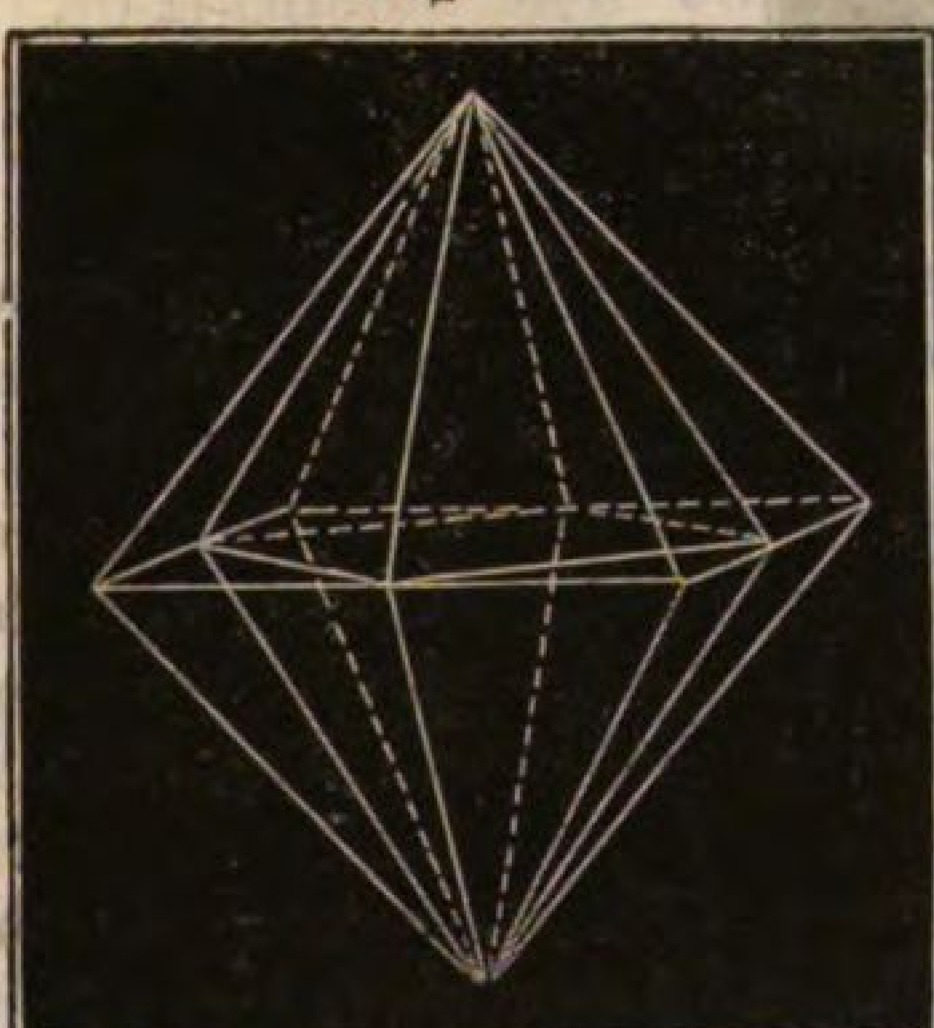
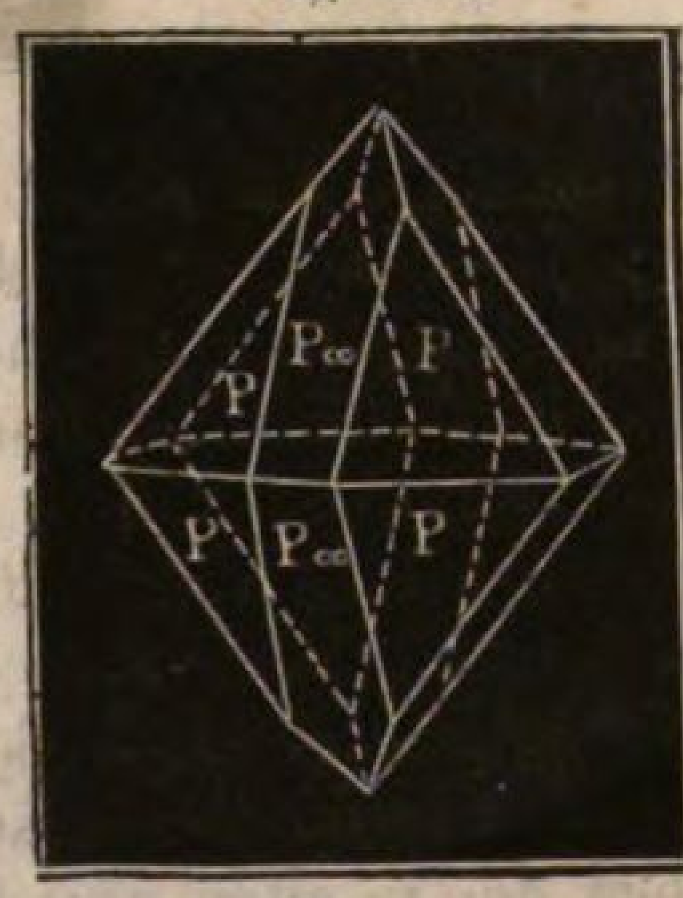


Fig. 118.



Die Endecken einer Grundform *P* werden zugespitzt durch eine

stumpfere Pyramide erster Ordnung mP (wo $m < 1$), die Seitenkanten zugeschärft durch eine spitzere Pyramide mP ($m > 1$). Beides ersieht man aus Fig. 119 und Fig. 120, letztere zeigt die Combination $P . \frac{1}{2} P$.

Fig. 119.

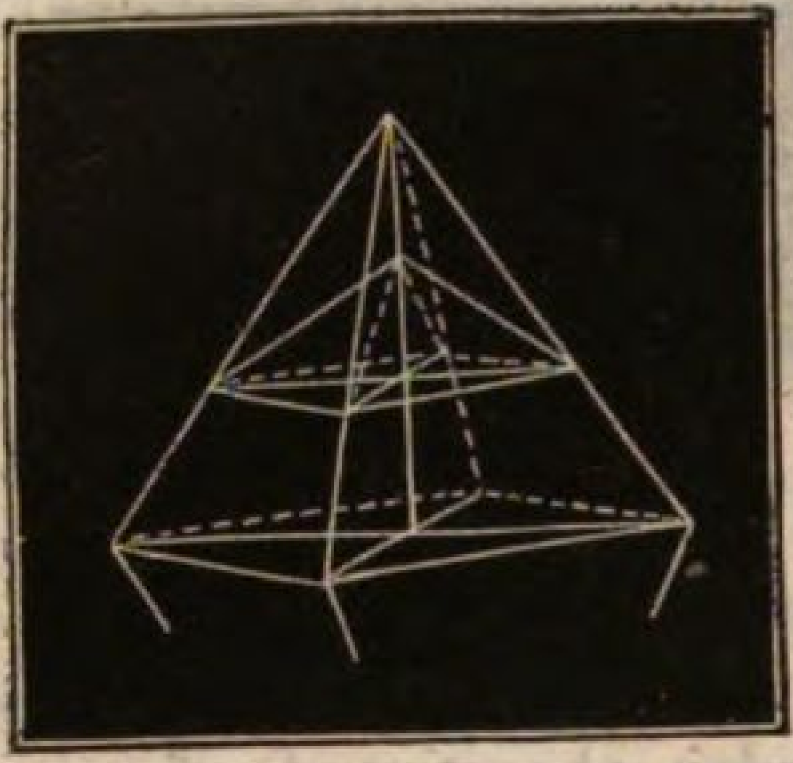
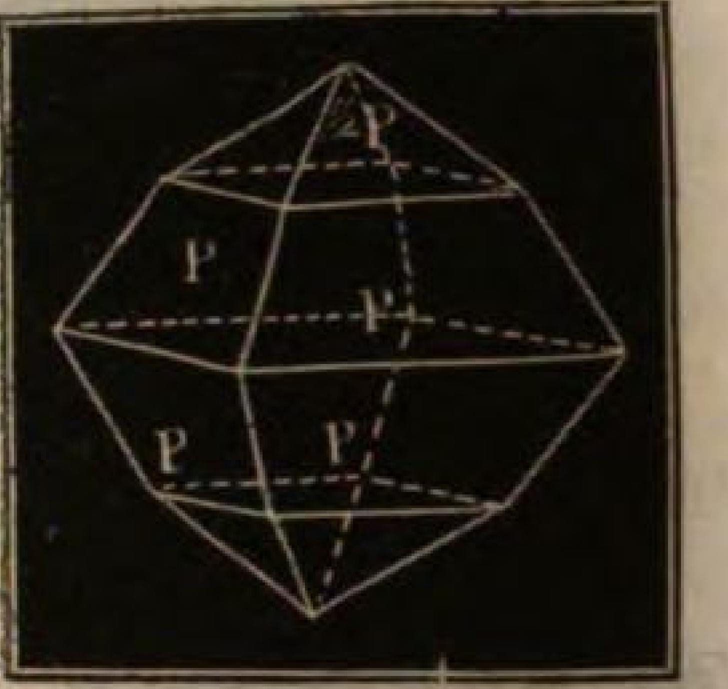


Fig. 120.



Die Seitenecken einer Grundform P erscheinen manchmal zugeschärft durch Flächen einer spitzeren Pyramide zweiter Ordnung, namentlich tritt $2 P\infty$ so auf, dass je zwei seiner Flächen sich parallele Combinationskanten zuwenden, oder dass die Flächen von P als breite Abstumpfungen der Endkanten von $2 P\infty$ erscheinen (Fig. 121).

Die Endkanten von $2 P\infty$ werden also abgestumpft durch P; die von P durch $P\infty$, die von $P\infty$ durch $\frac{1}{2} P$, die von $\frac{1}{2} P$ durch $\frac{1}{2} P\infty$ u. s. f.

An einem vorherrschenden quadratischen Prisma bringen die Endflächen gerade Abstumpfungen der Enden hervor (Fig. 122 zeigt $\infty P . o P$, Fig. 123 $\infty P\infty . o P$; träte noch die Grundform P auf, so würde sie an ersterer Form die Combinationskanten, an letzterer die Combinationsecken

Fig. 121.



Fig. 122.

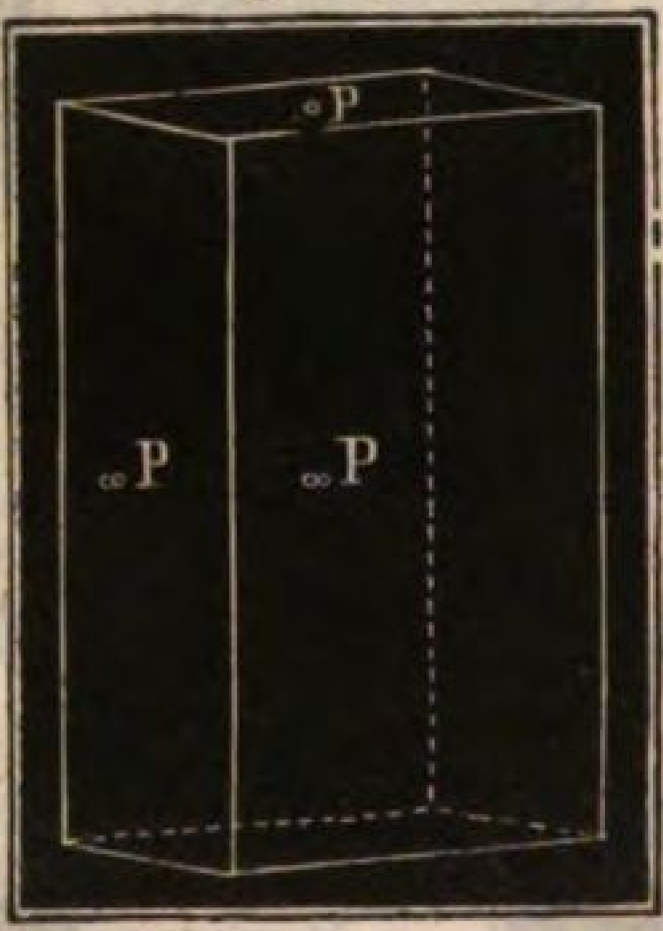
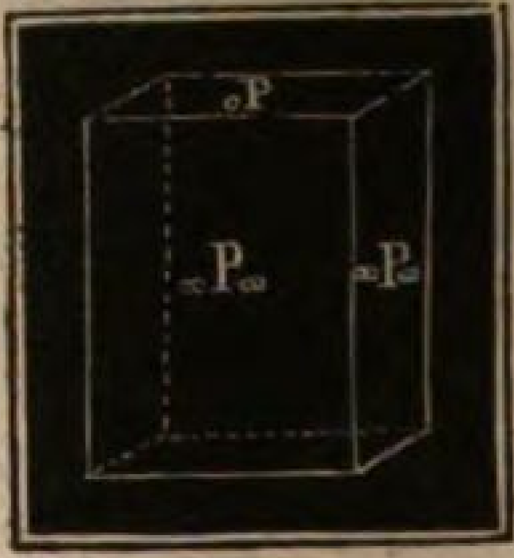


Fig. 123.



abstumpfen). An einem quadratischen Prisma bringt eine Pyramide gleicher Ordnung vierflächige Zuspitzung der Enden in der Art hervor, dass die Zuspitzungsflächen auf den Prismaflächen aufsitzen (Fig. 124 zeigt $\infty P . P$; ähnliche Formen kommen vor bei Zinnstein, Zirkon, essigsaurem Uranoxyd-Kali u. a.); eine Pyramide entgegengesetzer Ordnung bringt auch eine vierflächige Zuspitzung der Enden hervor, wo aber die Zuspitzungsflächen auf den Prismakanten aufsitzen (Fig. 125 zeigt $P . \infty P\infty$, wie es am Zirkon vorkommt).

Die Kanten des ersten quadratischen Prismas werden durch die Flächen des zweiten gerade abgestumpft, und umgekehrt; Fig. 126 zeigt $\infty P . \infty P\infty . o P$, wie es am essigsauren Kupferoxyd-Kalk vorkommt. Die Grundform P stumpft an einer solchen Form nur die Combinationskan-

ten zwischen ∞P und oP ab, was ∞P von $\infty P\infty$ unterscheiden lässt.

Fig. 124.

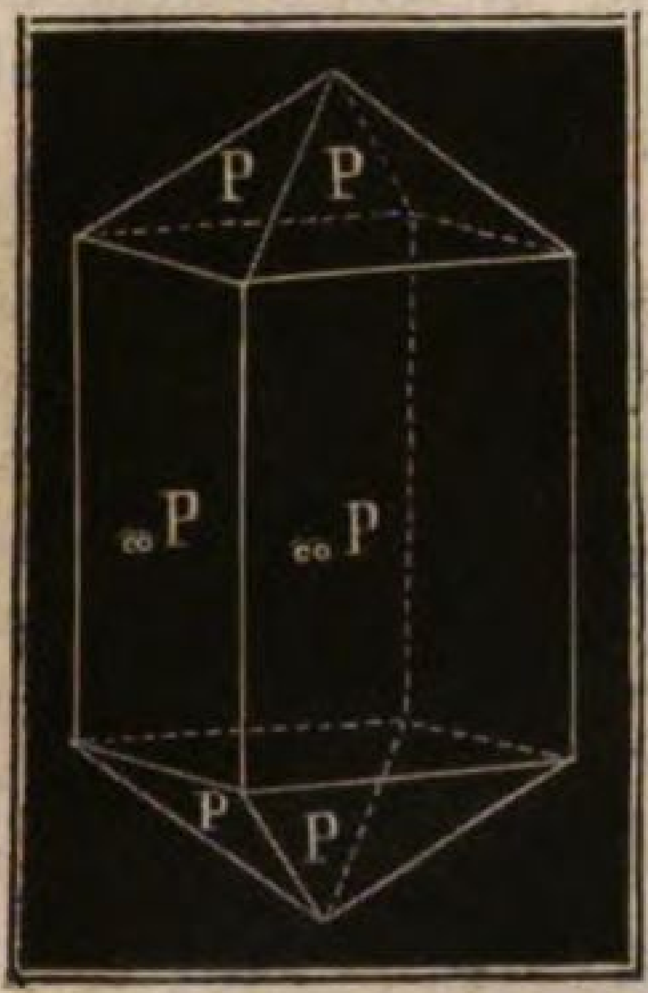


Fig. 125.

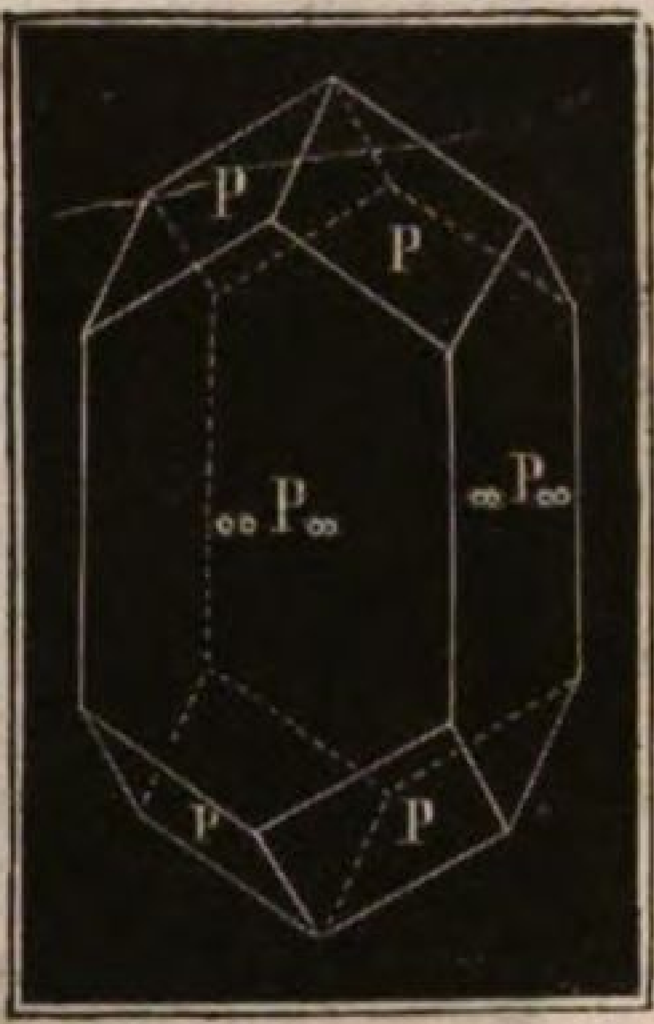


Fig. 126.

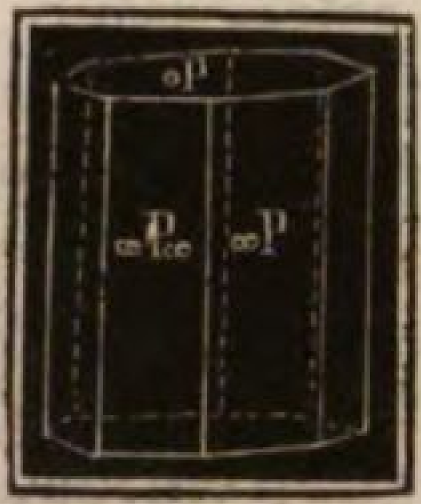
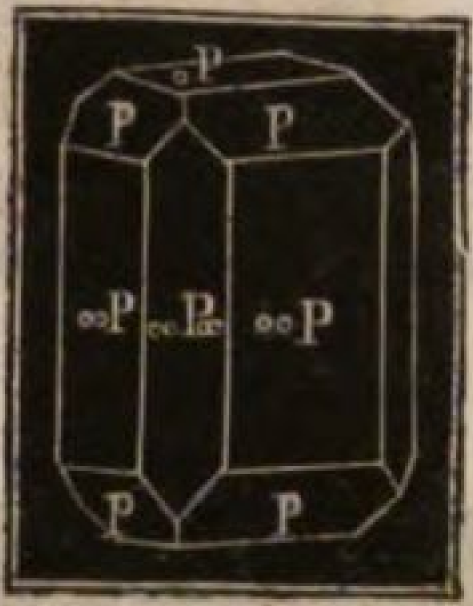


Fig. 127.



Diese Combination $\infty P . \infty P\infty . oP . P$ (Fig. 127) zeigt sich gleichfalls am essigsauren Kupferoxyd-Kalk.

Der Uebergang von einfacheren zu complicirteren Combinationen mag noch für einige Formen des aus saurer Lösung krystallisirten schwefelsauren Nickeloxyduls erläutert werden. Fig. 128 zeigt die gewöhnlichste Form desselben: $P . \frac{1}{2}P . oP$. Die Endkanten von P sind in Fig. 129 abgestumpft durch $P\infty$, dessen Endkanten andererseits durch $\frac{1}{2}P$ gerade abgestumpft sind (vergl. S. 656). In Fig. 130 ist $P\infty$

Fig. 128.

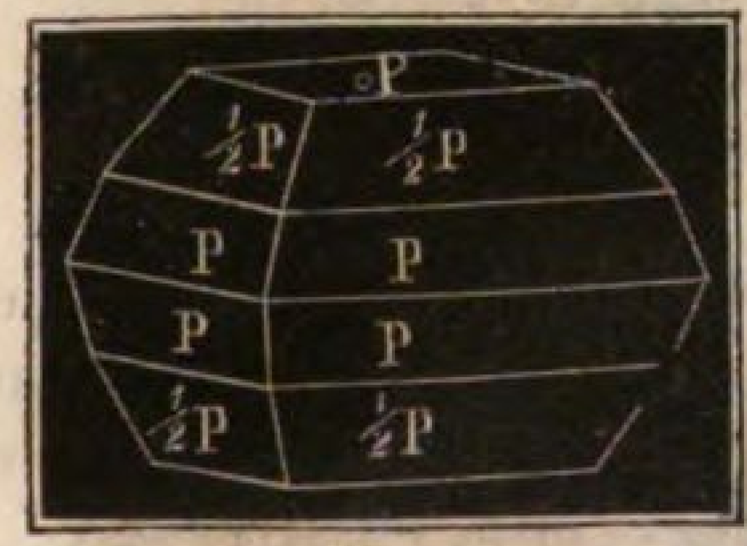


Fig. 129.

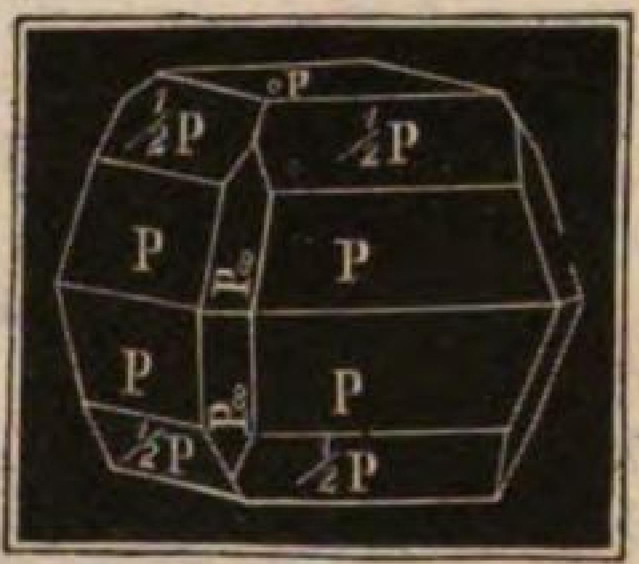
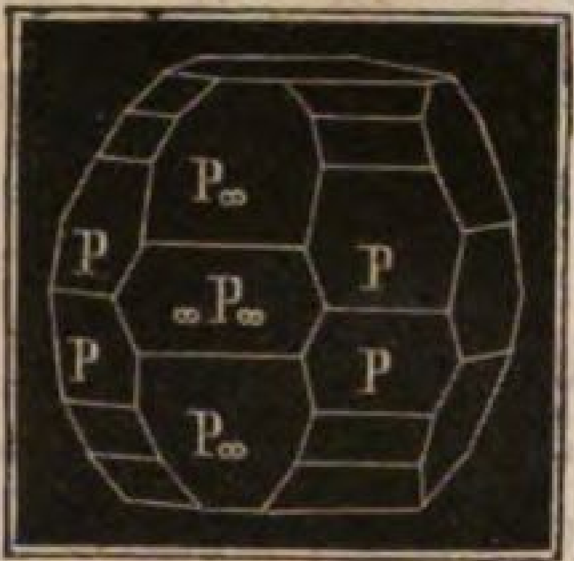


Fig. 130.



vorherrschender, und seine Seitenkanten sind durch $\infty P\infty$ abgestumpft; die Combinationskanten zwischen $\frac{1}{2}P$ und oP sind hier durch $\frac{1}{3}P$ abgestumpft.

Die quadratischen Krystalle zeigen sich gleichfalls mannigfach verzerrt, in welcher Beziehung auf das bei dem regulären System (S. 648 f.) Gesagte verwiesen werden kann.

Eine quadratische Pyramide kann in derselben Weise **hemiëdrisch** werden, wie das Octaëder durch Hemiëdrie zu einem Tetraëder wird (vergl. Seite 642). Die entstehende tetraëderähnliche, aber von vier gleichschenkligen Dreiecken begränzte, Gestalt wird als **quadratisches Sphenoïd** bezeichnet; die Kanten sind bei ihm nicht gleichartig, sondern in den Mittelpunkten zweier Endkanten mündet die Hauptaxe aus, in den Mittelpunkten von vier Seitenkanten die Nebenaxen. Die

Endkanten werden durch oP, die Seitenkanten durch $\infty P \infty$ abgestumpft. Solche Sphenoïde zeigen manchmal das Cyanquecksilber, die Cholalsäure, der ameisensaure Strontian, der Kupferkies u. a.; sie kommen indess im Ganzen zu selten vor (wie auch die anderen in diesem System noch möglichen Hemiëdrien), als dass hier ausführlicher darauf einzugehen wäre.

Zwillingsbildungen finden in diesem Systeme manchmal in ganz ähnlicher Weise statt, wie für das reguläre System (Seite 650) erläutert wurde, nur dass bei letzterem die Zwillings- oder Zusammensetzungsfläche einer Octaëderfläche, in dem quadratischen System aber einer Fläche von P parallel ist; an dem Kupferkies, an dem sauren phosphorsauren Kali finden sich Zwillinge, welche nach diesem Gesetz gebildet sind. Viel häufiger aber ist in dem quadratischen System Zwillingsbildung nach dem Gesetz, dass die Zwillings- oder Zusammensetzungsfläche einer Fläche von $P \infty$ parallel ist, d. h. einer Ebene, welche eine Endkante von P gerade abstumpfen würde. Denkt man sich den Krystall Fig. 131 ($P . \infty P$) durch eine Ebene halbirt, welche einer die Endkante von P oben links gerade abstumpfenden Fläche parallel ist, und die untere Hälfte um 180° gedreht, so entsteht ein Zwilling, wie ihn Fig. 132 zeigt und wie er sich häufig an dem Zinnstein findet.

Fig 131.

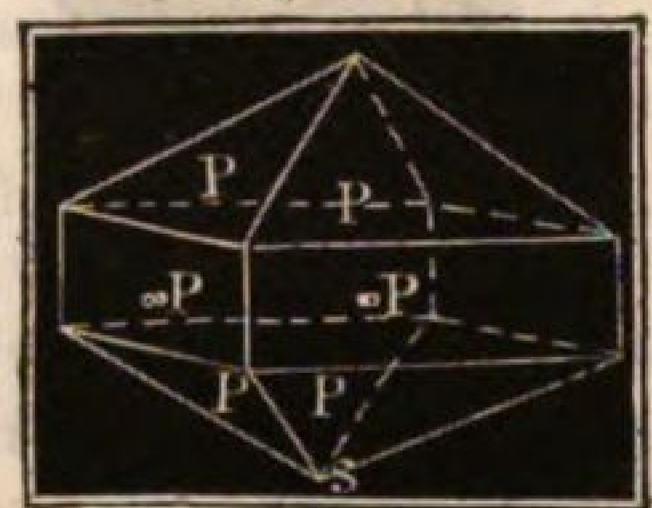
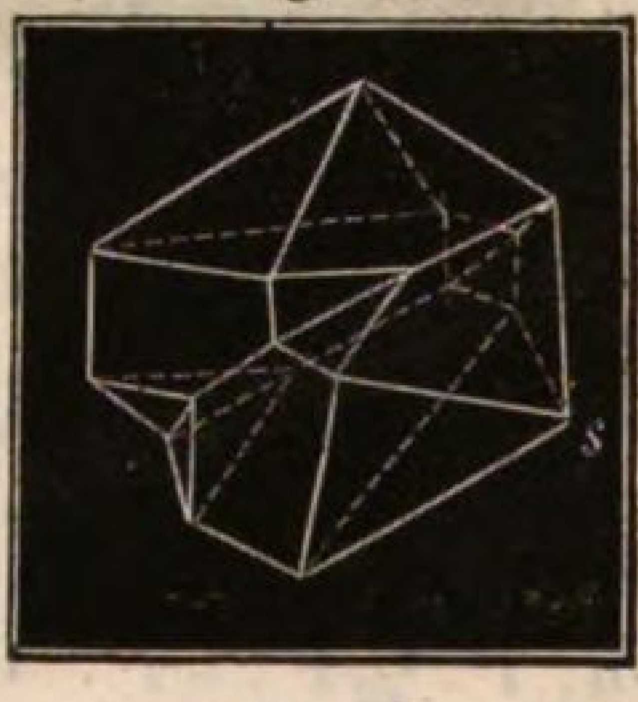


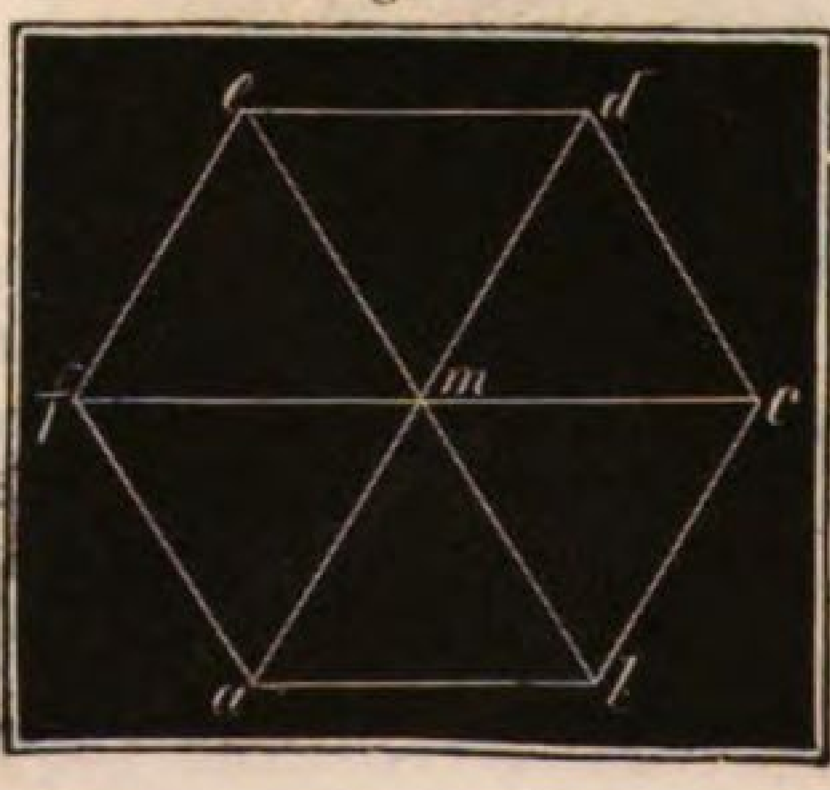
Fig. 132.



Hexagonales System.

Die Krystalle des hexagonalen Systems haben drei gleichartige Axen, welche in Einer Ebene liegen und unter Winkeln von 60° zu einander geneigt sind (Nebenaxen), und eine ungleichartige Axe, welche auf den Nebenaxen senkrecht steht (die Hauptaxe, eine einzelne Axe). Die hexagonalen Krystalle haben eine gewisse Analogie mit den quadratischen; wie diese letzteren an vier Stellen neben herum (wo die zwei Nebenaxen ausmünden) gleichartig und oben und unten anders ausgebildet sind, so haben die hexagonalen Formen gleichartige Ausbildung neben herum an sechs Stellen (wo die drei Nebenaxen ausmünden) und andere Ausbildung oben und unten (an den Enden der Hauptaxe). Vieles bei dem quadratischen System Erörterte findet deshalb auch hier Anwendung. Fig. 133 zeigt die Nebenaxen ad, be, cf, im Grundriss; denkt man sich auf dem Mittelpunkt m eine zu diesen Axen rechtwinklige Linie errichtet, so repräsentirt diese die Hauptaxe. Die Länge der letzteren wird auch hier immer bezogen auf die Länge einer Nebenaxe als Einheit; die Länge der Hauptaxe ist auch in dem hexagonalen System bei verschiedenen Substanzen verschieden grofs,

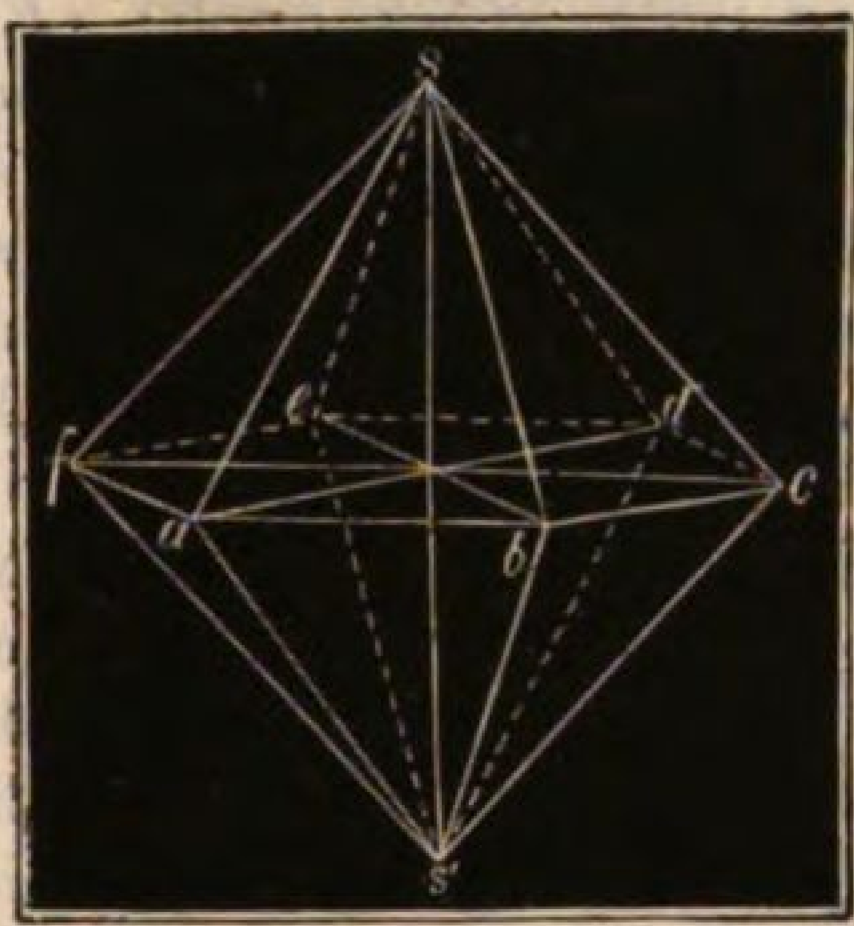
Fig. 133.



und muss für jede einzelne durch Winkelmessung und Rechnung ermittelt werden. Die drei gleichartigen Nebenaxen werden auch hier durch *a*, die Hauptaxe durch *c* bezeichnet.

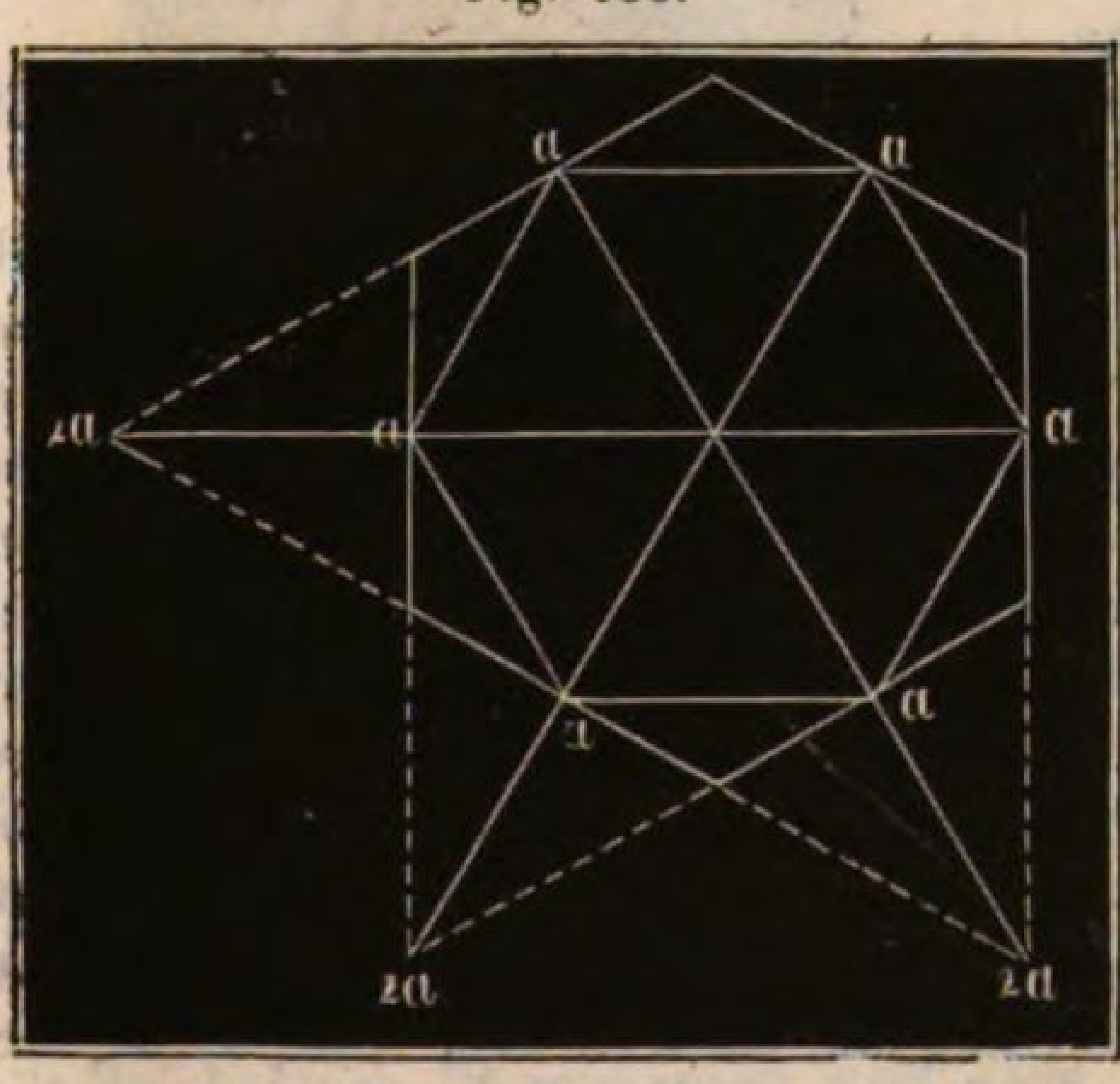
Als Grundform in diesem System nimmt man eine hexagonale Pyramide an; Fig. 134 zeigt eine solche mit den Axen. Sie ist begränzt durch 12 gleichschenklige Dreiecke, hat zweierlei Ecken (2 sechsflächige Endecken und 6 vierflächige Seitenecken) und zweierlei Kanten (12 Endkanten zwischen den Endecken und Seitenecken und 6 Seitenkanten zwischen den Seitenecken). Die Lage der Seitenkanten zu den Axen wird noch klarer durch Betrachtung des Grundrisses Fig. 133. Jede Fläche dieser Pyramide schneidet zwei Nebenaxen in der gleichen Entfernung *a* vom Mittelpunkt, geht parallel mit der dritten Nebenaxe, und schneidet die Hauptaxe in dem Abstand *c* vom Mittelpunkt; ihr Zeichen ist $a : a : \infty a : c$ oder abgekürzt *P*.

Fig. 134.



Wie in dem quadratischen System (Seite 652) an derselben Substanz verschiedene Pyramiden gleicher Ordnung mit der Grundform vorkommen konnten, so kommen auch in dem hexagonalen System bei derselben Substanz aufser der Grundform andere spitzere und stumpfere Pyramiden erster Ordnung mit dem allgemeinen Zeichen $a : a : \infty a : mc$ oder mP vor, wo *m* auch wieder eine Zahl bedeutet, welche ein einfaches und rationales Verhältniss ausdrückt. An allen Pyramiden erster Ordnung münden, wie bei der Grundform, die Nebenaxen in den Seitenecken. Aber auch in diesem System kommen Pyramiden zweiter Ordnung vor, deren Seitenkanten da liegen, wo bei denen erster Ordnung die Seitenecken liegen, oder bei welchen die Nebenaxen in den Mittelpunkten der Seitenkanten ausmünden. Fig. 135 zeigt im Grundriss die Nebenaxen des hexagonalen Systems (und zwar einige bis auf die doppelte Entfernung vom Mittelpunkt $2a$ verlängert), in dem einbeschriebenen Sechseck die Lage der Seitenkanten einer Pyramide erster Ordnung, in dem umbeschriebenen Sechseck die einer Pyramide zweiter Ordnung; man ersieht, wie bei letzterer die Seitenkanten (und somit auch die Flächen) von *a* auf einer Nebenaxe nach $2a$ auf den beiden anderen Nebenaxen hingehen; das Zeichen der hexagonalen Pyramiden zweiter Ordnung ist $a : 2a : 2a : mc$ oder $mP2$, indem man auch bei den hexagonalen Formen in den abgekürzten Formeln durch das Zeichen vor *P* ausdrückt, wie die Hauptaxe, und durch das Zeichen

Fig. 135.



hinter *P*, wie die Nebenaxen von den (gehörig vergröfsert gedachten) Flächen anders geschnitten werden als es bei der Grundform der Fall ist.

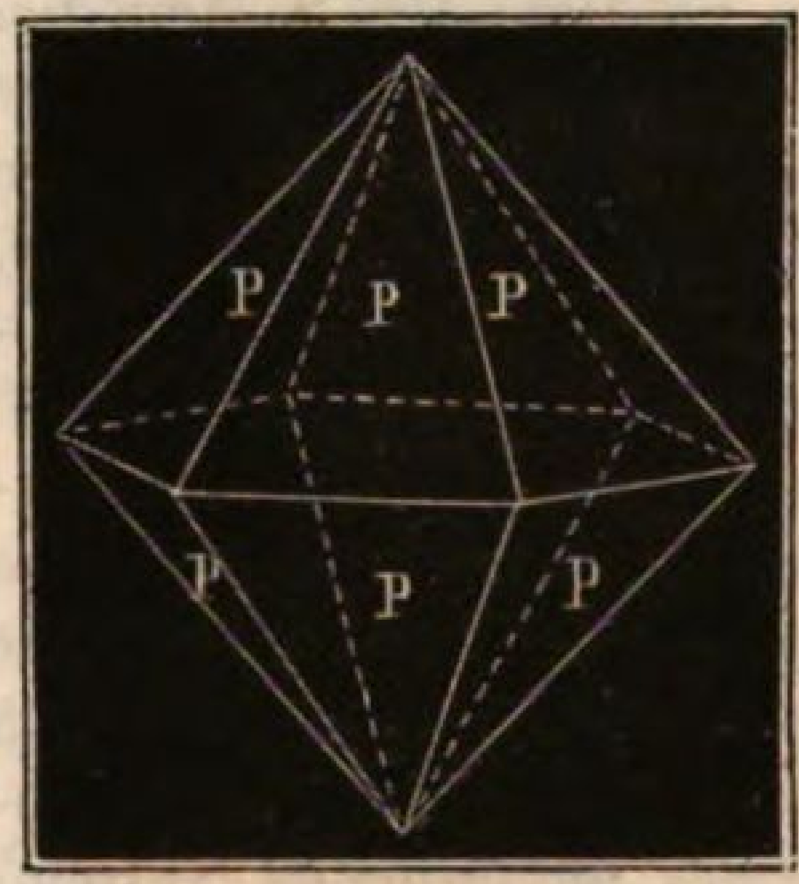
Flächen, welche mit den drei Nebenaxen parallel liegen und die Hauptaxe schneiden, heifsen auch hier Endflächen. Ihr Zeichen ist oP.

Entsprechend den beiden Prismen des quadratischen Systems giebt es auch ein erstes hexagonales Prisma ($a : a : \infty a : \infty c$ oder ∞P), dessen Flächen so liegen wie die Seitenkanten der Pyramiden erster Ordnung (oder wie die Seiten des einbeschriebenen Sechsecks in Fig. 135); und ein zweites hexagonales Prisma $a : 2a : 2a : \infty c$ oder $\infty P2$, dessen Flächen so liegen wie die Seitenkanten der Pyramiden zweiter Ordnung (oder wie die Seiten des umbeschriebenen Sechsecks in Fig. 135).

Die anderen holoëdrischen einfachen Formen des hexagonalen Systems kommen viel seltener vor; es sind die symmetrisch zwölfseitigen Pyramiden (Doppelpyramiden mit einer Basis, welche durch 12 gleiche Seiten gebildet wird, die abwechselnd gleiche Winkel bilden) und die symmetrisch zwölfseitigen Prismen (mit eben solcher Basis).

Die Combinationen des hexagonalen Systems brauchen wegen der Analogie mit denen des quadratischen hier nur kurz erörtert zu werden. An einer vorwaltenden Grundform P (Fig. 136) bringen die Endflächen

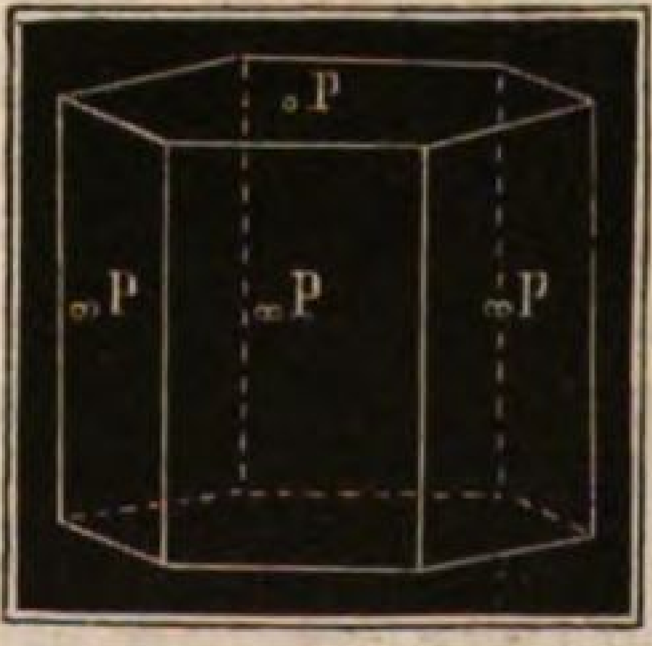
Fig. 136.



oP Abstumpfung der Endecken hervor; das erste hexagonale Prisma ∞P (dasjenige, welches mit der Pyramide gleicher Ordnung ist) Abstumpfung der Seitenkanten; das zweite hexagonale Prisma $\infty P2$ (dasjenige, welches entgegengesetzter Ordnung ist, wie die Pyramide) Abstumpfung der Seitenecken; eine stumpfere Pyramide gleicher Ordnung mP Zuspitzung der Endecken; eine spitzere Pyramide gleicher Ordnung mP Zuschärfung der Seitenkanten; die Pyramide entgegengesetzter Ordnung $P2$ Abstumpfung der Endkanten.

An einem vorherrschenden hexagonalen Prisma bringen die Endflächen oP gerade Abstumpfung hervor (Fig. 137 zeigt $\infty P . oP$, Beryll);

Fig. 137.



an dieser Combination bringt eine Pyramide gleicher Ordnung mit dem Prisma Abstumpfung der Combinationskanten, eine Pyramide entgegengesetzter Ordnung Abstumpfung der Combinationsecken hervor. — An einem hexagonalen Prisma bringt das andere hexagonale Prisma gerade Abstumpfung der Prismakanten hervor; eine Pyramide gleicher Ordnung mit dem Prisma sechsflächige Zuspitzung der Enden, wobei die Zuspitzungsflächen auf den Prismaflächen aufsitzen (Fig. 138 zeigt $\infty P . P$, Quarz, [s. folg. S.]); eine Pyramide entgegengesetzter Ordnung mit dem Prisma sechsflächige Zuspitzung der Enden, wobei die Zuspitzungsflächen auf die Prismakanten aufgesetzt sind.

Verzerrungen kommen auch in diesem System sehr gewöhnlich

vor; Fig. 139 giebt ein Beispiel, wie die durch Fig. 138 dargestellte

Fig. 138.

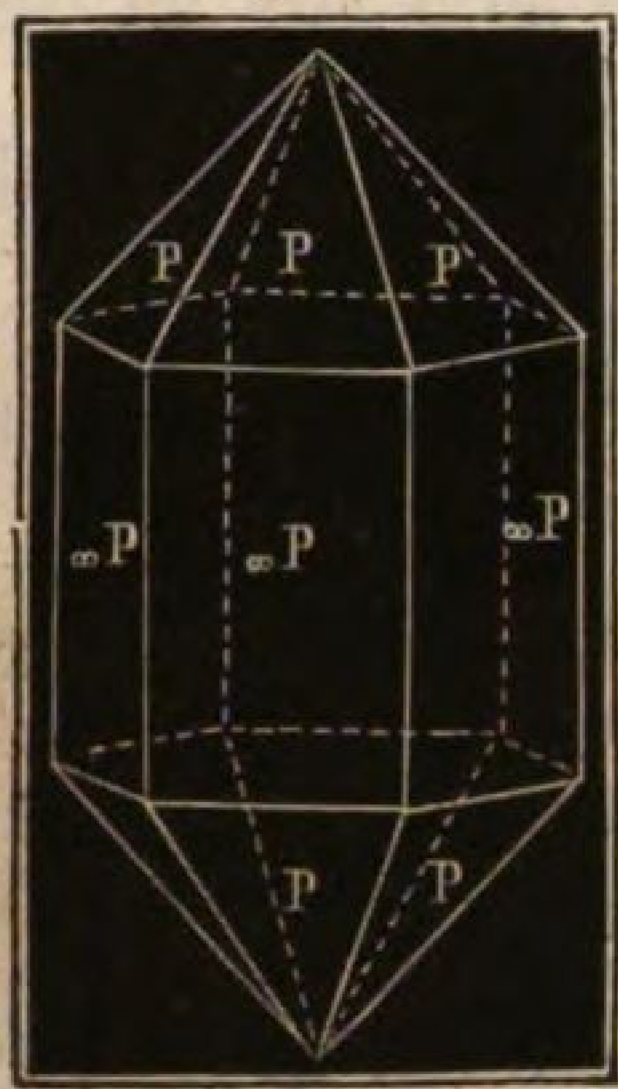
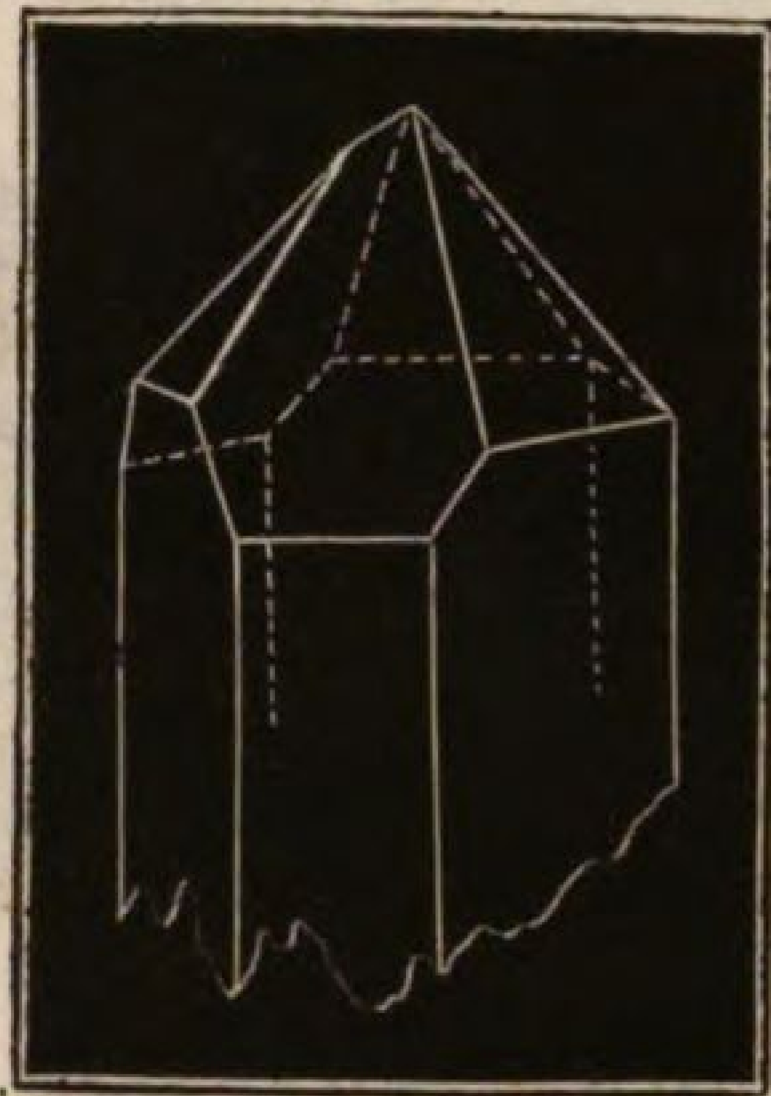


Fig. 139.



ideale Form des Quarzes durch ungleiche Centraldistanz gleichartiger Flächen verzerrt erscheinen kann.

Sehr wichtig sind in dem hexagonalen System die **hemiëdrischen Formen**, da sie häufiger vorkommen als die holoëdrischen.

Von den hexagonalen Pyramiden (und zwar erster Ordnung) leitet sich eine wichtige hemiëdrische Form ab, indem die abwechselnden Flächen an den ersteren wachsen und die zwischenliegenden verschwinden. Wachsen z. B. an der hexagonalen Pyramide (Fig. 140) die Flächen *saf*, *sed*, *scb*, *s'ba*, *s'fe*, *s'dc* bis zum Verschwinden der zwischenliegenden, so entsteht die Fig. 141 dargestellte Hemiëdrie, ein

Fig. 140.

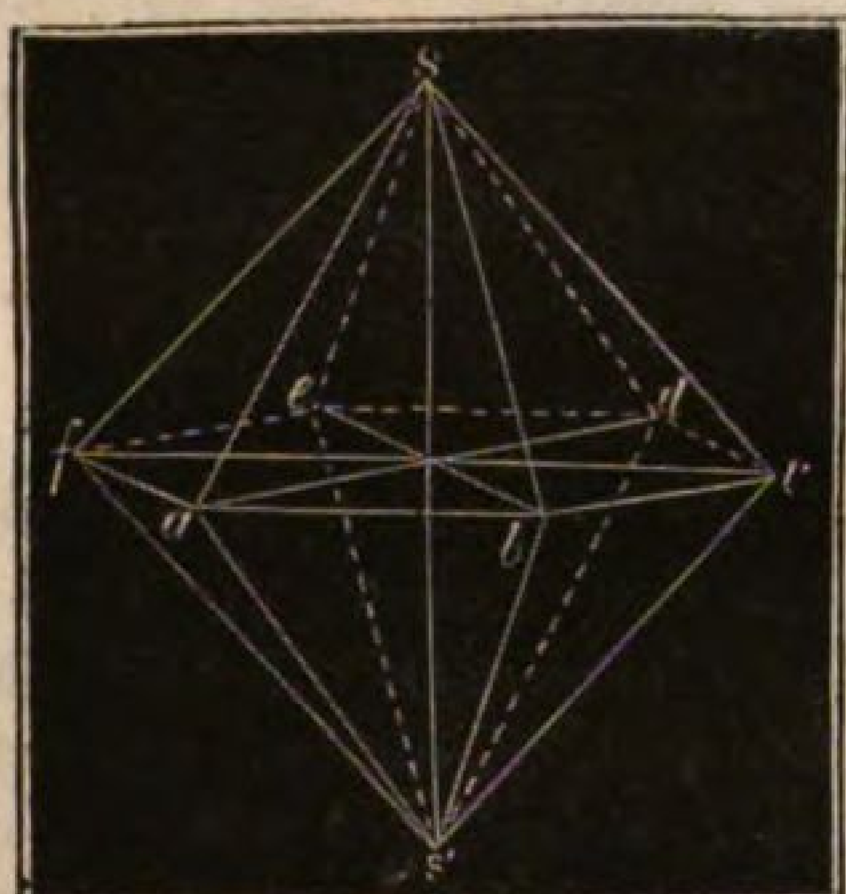
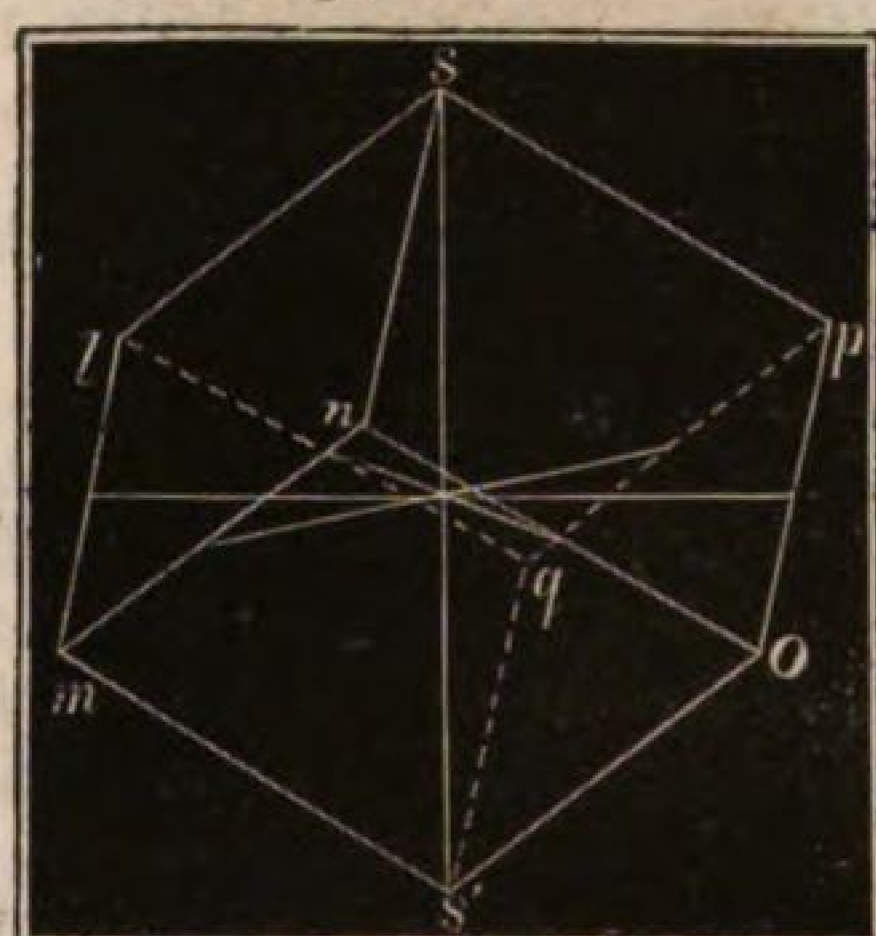


Fig. 141.



Rhomboëder. Es ist dies begränzt durch 6 rhombische Flächen; es hat zweierlei Ecken (in den 2 Endecken *s* und *s'* stofsen 3 gleichartige Kanten, Endkanten, zusammen, und in den 6 Seitenecken *l*, *m*, *n*, *o*, *p*, *q* 2 gleichartige Seitenkanten und eine Endkante) und zweierlei Kanten (6 Endkanten zwischen den Endecken und Seitenecken und 6 im Zickzack liegende Seitenkanten zwischen den Seitenecken). Die Hauptaxe verbindet die zwei Endecken, die Nebenaxen die Mittelpunkte je zweier

sich gegenüberliegender Seitenkanten. Das Zeichen dieser Hemiëdrie einer hexagonalen Pyramide ist $\frac{P}{2}$, gewöhnlich giebt man ihr das besondere Zeichen *R*.

Wenn diejenigen Flächen als wachsende gedacht werden, welche bei dem Entstehen von Fig. 142 aus einer hexagonalen Pyramide verschwinden, so entsteht ein Rhomboëder von denselben Eigenschaften wie oben angegeben, aber in anderer Stellung (Fig. 143). Da Rhom-

Fig. 142.

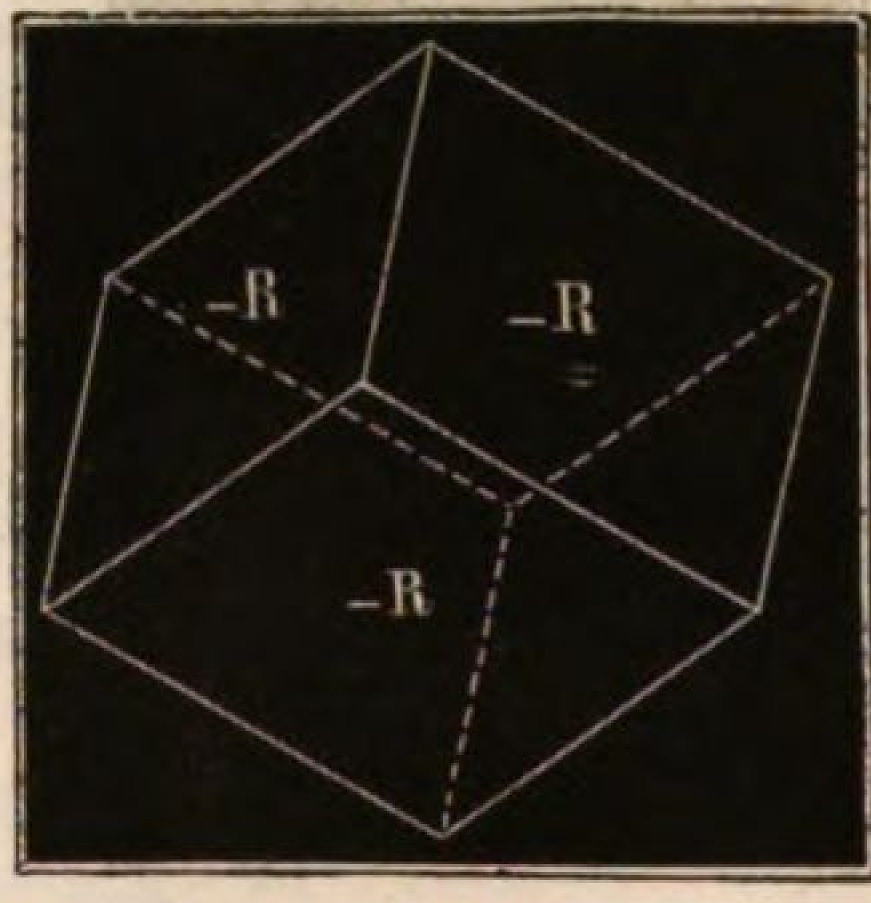
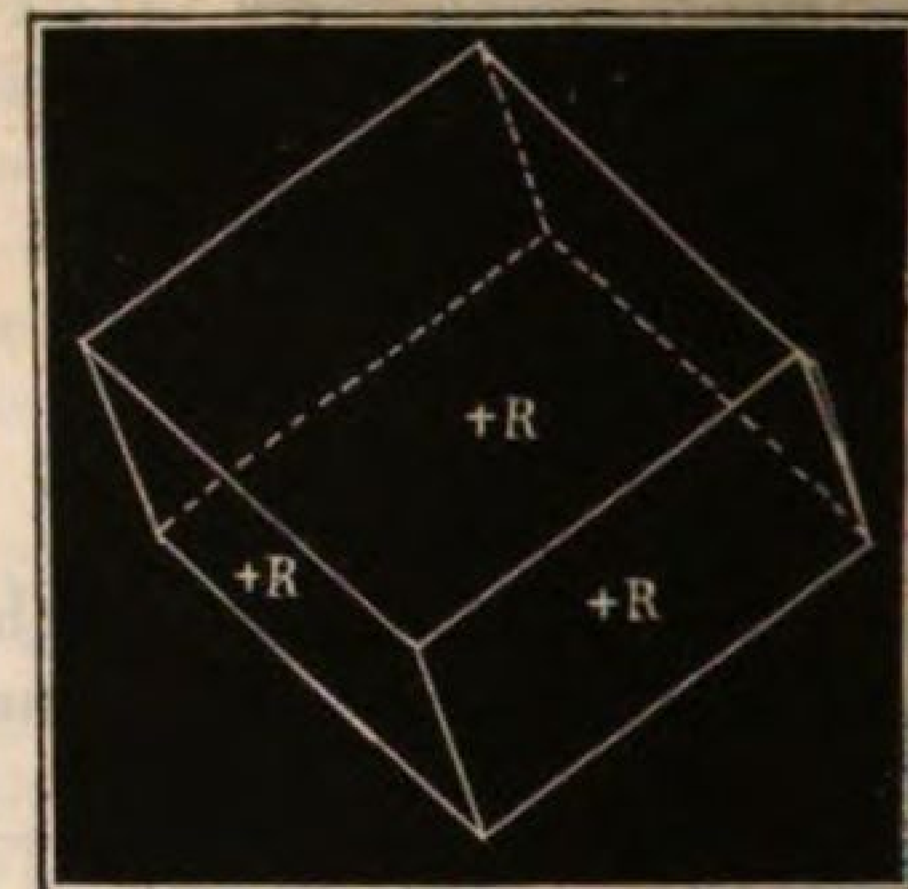


Fig. 143.



boëder von beiderlei Stellung an derselben Substanz und selbst an demselben Krystall vorkommen können, so muss man sie hiernach unterscheiden; es möge ein Rhomboëder in der Fig. 143 gezeichneten Stellung (bei dessen Entstehung aus einer hexagonalen Pyramide die mittlere Fläche oben vorn unter den wachsenden war) als $+R$, und eins in der Fig. 142 gezeichneten Stellung (bei dessen Entstehung aus einer hexagonalen Pyramide die mittlere Fläche unten vorn unter den wachsenden war) als $-$R unterschieden werden.

Die Rhomboëderform zeigt sich am salpetersauren Natron; aus Kalkspath kann sie durch Spaltung leicht erhalten werden.

Wie an einer und derselben Substanz mehrere hexagonale Pyramiden erster Ordnung, z. B. $\frac{1}{2}P$, P, $2P$ u. s. w., vorkommen können, so auch die aus diesen Pyramiden sich ableitenden Rhomboëder, $+\frac{\frac{1}{2}P}{2}$ u. $-\frac{\frac{1}{2}P}{2}$ (abgekürzt $+\frac{1}{2}R$ u. $-\frac{1}{2}R$), $+\frac{P}{2}$ u. $-\frac{P}{2}$ ($+R$ u. $-R$ u. s. w. Ein Rhomboëder wird als Grundform oder Hauptrhomboëder angenommen, und mit $+R$ bezeichnet; bei den anderen an derselben Substanz vorkommenden Rhomboëdern liegen entweder die Flächen im Allgemeinen in der Richtung wie bei dem Hauptrhomboëder, und solche nennt man Rhomboëder erster Ordnung ($+mR$ im Allgemeinen), oder sie liegen im Allgemeinen in der Richtung wie die Kanten des Hauptrhomboëders, und dann heifsen sie Rhomboëder zweiter Ordnung ($-mR$ im Allgemeinen). An dem Kalkspath betrachtet man z. B. dasjenige Rhomboëder als Hauptrhomboëder, parallel dessen Flächen Spaltbarkeit stattfindet; in einer Combination (Fig. 144 z. B.) erkennt man an dieser Eigenschaft die mit $+$R bezeichneten Flächen als die des Hauptrhomboëders; stellt man die Form so, dass von dem Hauptrhomboëder sich eine Fläche in der Richtung von oben nach vorn erstreckt, so zeigt auch das andere, spitzere, vorherrschendere Rhomboëder eine Fläche

in der Richtung von oben nach vorn, und ist somit gleicher Ordnung wie das Hauptrhomboëder, erster Ordnung. Sind in der Fig. 145 dargestellten Combination die mit $+R$ bezeichneten Flächen die des Hauptrhomboëders, und die Form wieder so gestellt, dass das Hauptrhomboëder eine Fläche in der Richtung von oben nach vorn zeigt (wie in der Figur), so zeigen die zwei anderen in dieser Combination vorkommenden Rhomboëder Flächen in der Richtung von unten nach vorn, sind also Rhomboëder zweiter Ordnung.

Fig. 144.

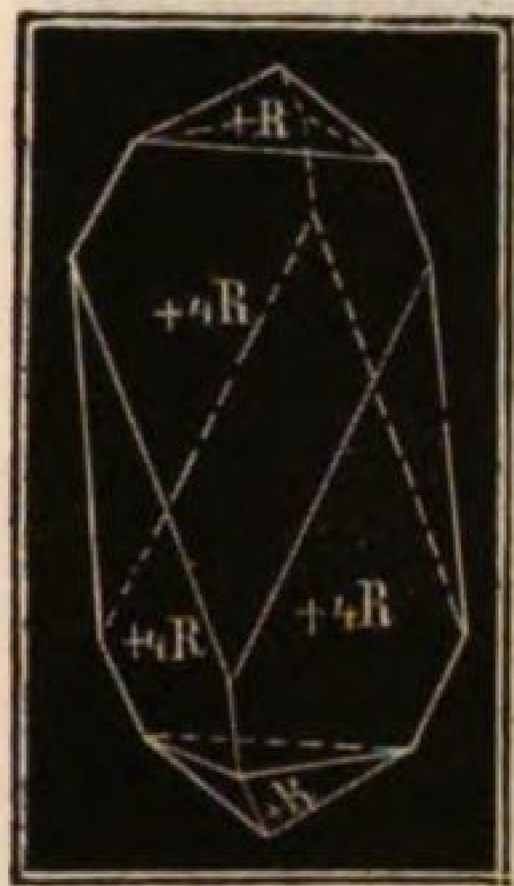
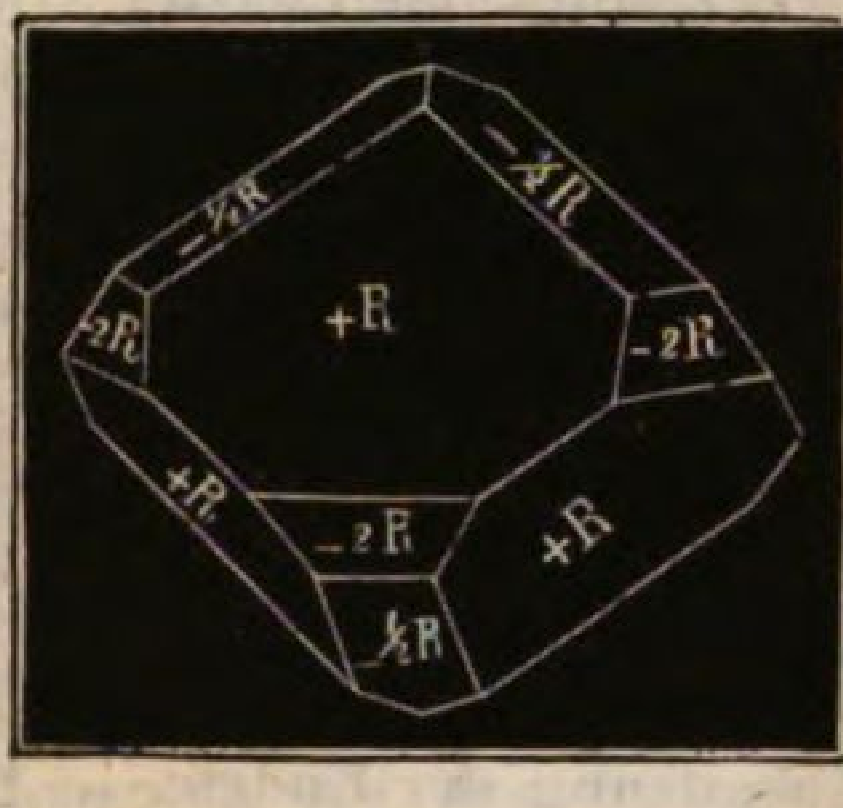


Fig. 145.



Die wichtigsten rhomboëdrischen Combinationen sind folgende.

Die zwei entgegengesetzten Rhomboëder $+R$ (Fig. 146) und $-R$ (Fig. 147), welche aus derselben hexagonalen Pyramide entstehen

Fig. 146.

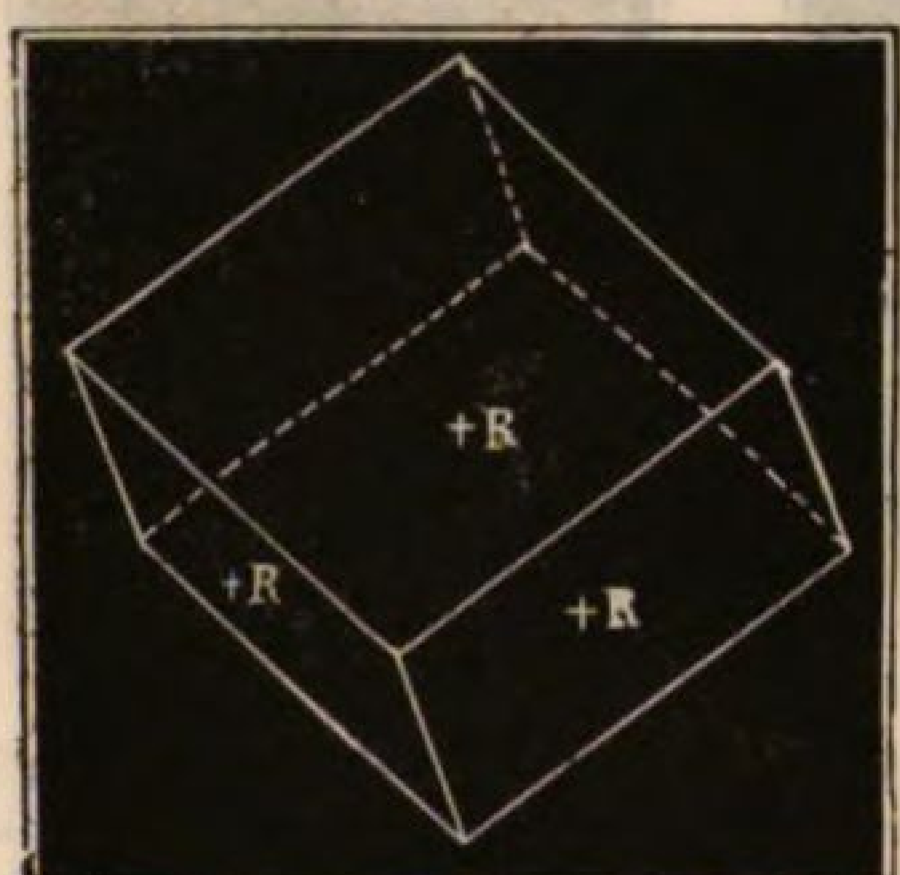
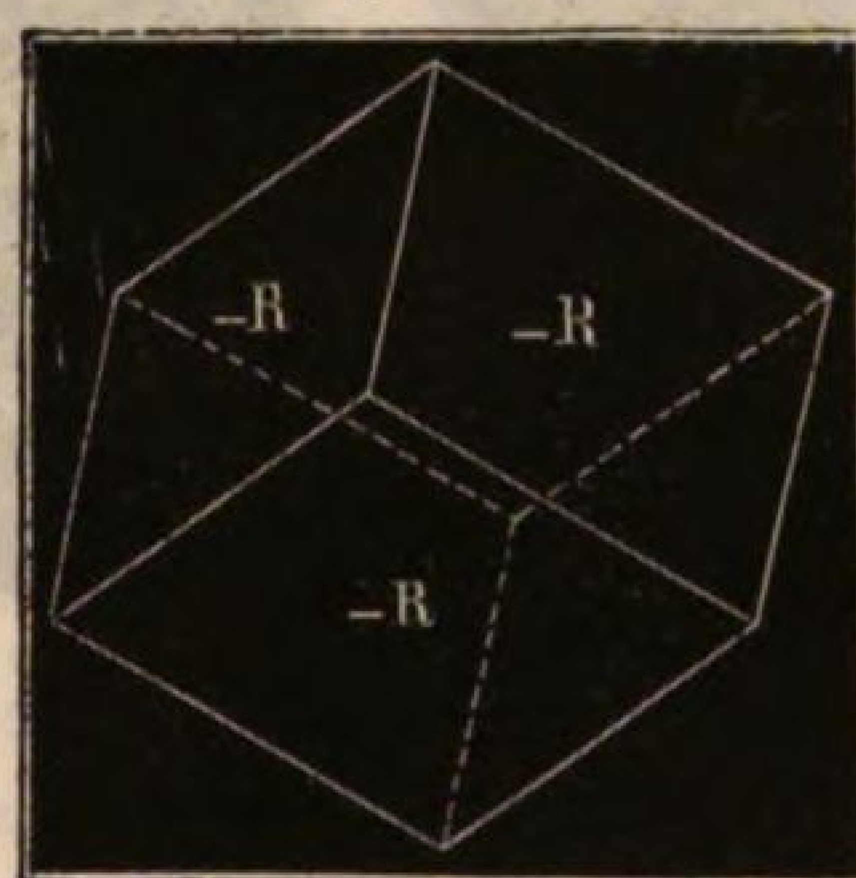
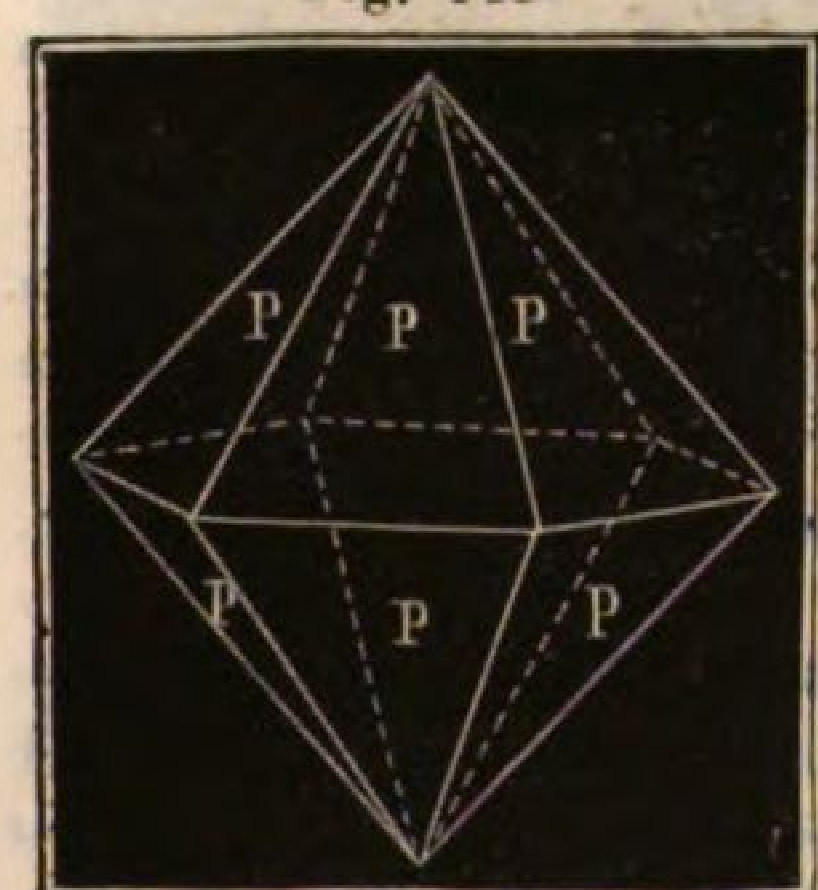


Fig. 147.



können, combiniren sich manchmal unter einander, und wenn die beiden Formen im Gleichgewicht auftreten, entsteht eine Combination, welche von einer hexagonalen Pyramide (Fig. 148) oft nur schwer zu unterscheiden ist. Es können indess die Flächen des einen Rhomboëders anderes Aussehen (Glanz oder Streifung) haben, als die des anderen, oder parallel den Flächen des einen kann Spaltbarkeit vorhanden seyn, parallel denen des anderen nicht; und durch andere aufserdem auftretende Flächen zeigt sich oft deutlich, wann man es mit einer Combination solcher entgegengesetzter Rhomboëder und wann man es mit einer holoëdrischen hexagonalen Pyramide zu thun hat. Die hexagonalen Pyramiden, welche man z. B. am Quarz und an der Verbindung von Traubenzucker mit Chlornatrium beobachtet, sind richtiger als Combinationen solcher zwei Rhomboëder zu betrachten.

Fig. 148.



An einem Rhomboëder bringt ein stumpferes Rhomboëder gleicher

Ordnung Zuspitzung der Endecken hervor; so das Hauptrhomboëder $+R$ an dem spitzeren Rhomboëder gleicher Ordnung $+4R$ in der Fig. 149 dargestellten Combination des Kalkspaths. Die Endkanten der Grundform $+R$ werden abgestumpft (mit parallelen Combinationskanten) durch ein Rhomboëder entgegengesetzter Ordnung $-{}^1/_2 R$; die Flächen der Grundform selbst stumpfen ebenso ab die Endkanten eines Rhomboëders entgegengesetzter Ordnung $-2R$. Fig. 150 zeigt beides an einer am Chabasit vorkommenden Combination $+R . -{}^1/_2 R . -2R$; Die Combination $R . -{}^1/_2 R$, ein Rhomboëder mit abgestumpften Endkanten, zeigt sich gewöhnlich schön an dem Aldehyd-Ammoniak.

An einem Rhomboëder stumpfen die Endflächen $0P$ die Endecken, die Flächen des ersten hexagonalen Prismas ∞P die Seitenecken, die Flächen des zweiten hexagonalen Prismas $\infty P2$ die Seitenkanten ab.

An dem vorherrschenden ersten hexagonalen Prisma ∞P bildet ein Rhomboëder dreiflächige Zuspitzung der Enden, wobei die Zuspitzungsflächen auf den abwechselnden Prismaflächen aufsitzen (Fig. 151 zeigt $\infty P . -{}^1/_2 R$, wie es am Kalkspath vorkommt). An dem vorherrschenden

Fig. 149.

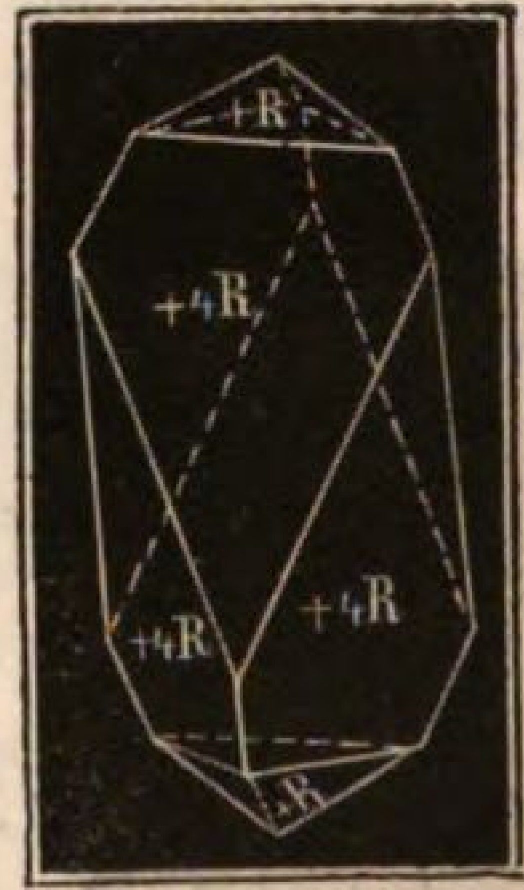


Fig. 150.

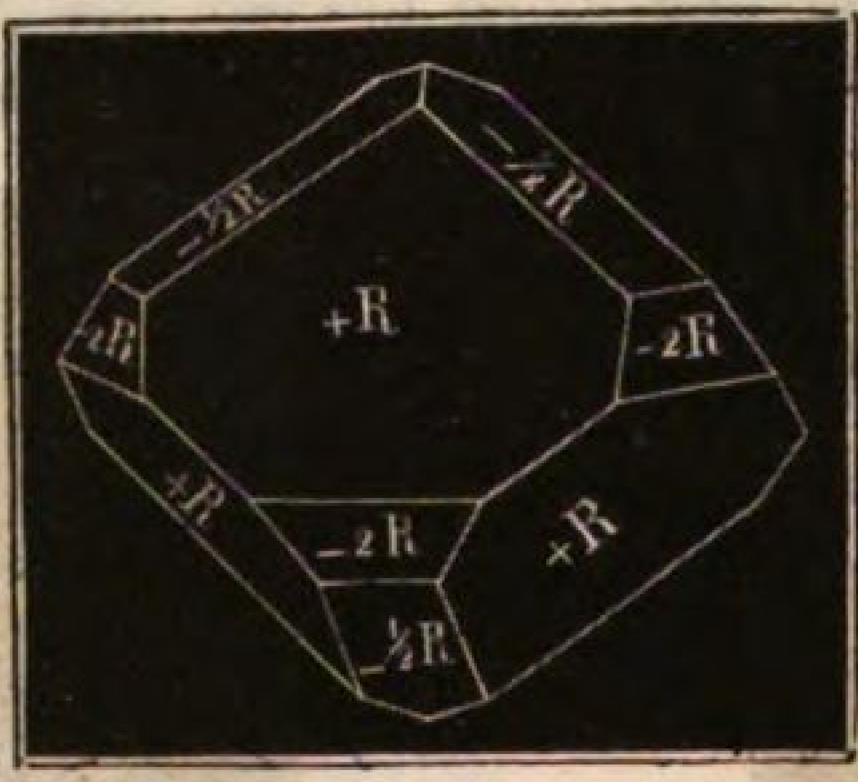
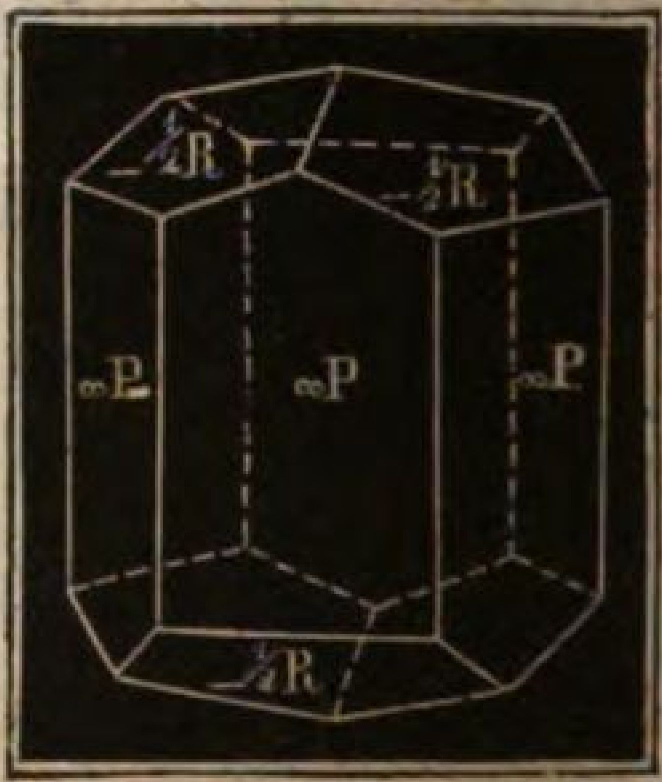
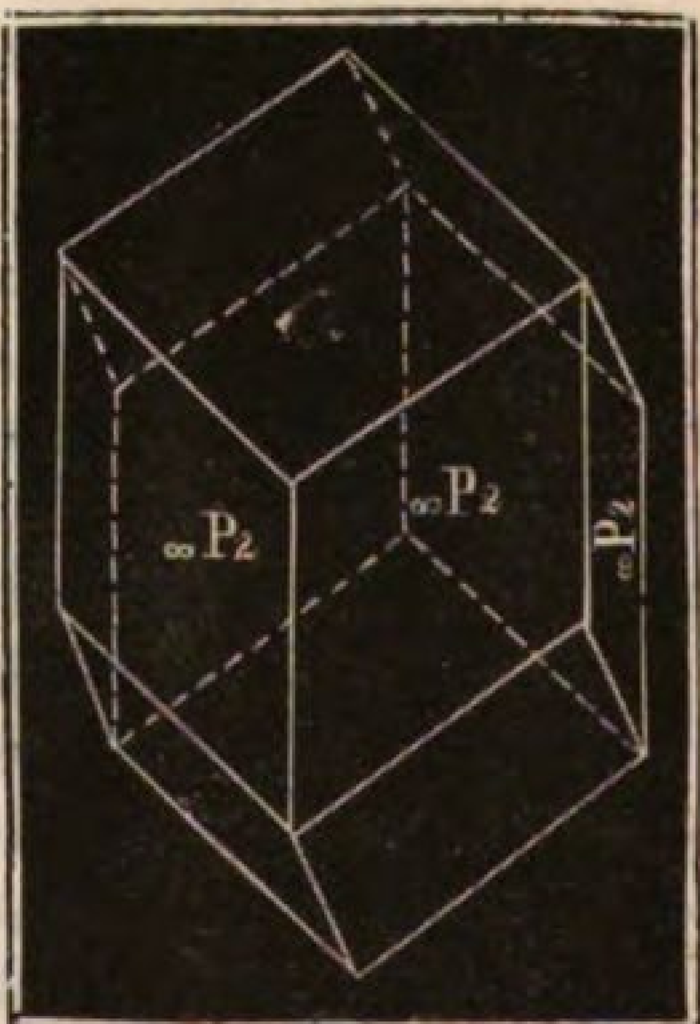


Fig. 151.



zweiten hexagonalen Prisma $\infty P2$ bildet ein Rhomboëder dreiflächige Zuspitzungen an den Enden, wobei die Zuspitzungsflächen auf den abwechselnden Prismakanten aufgesetzt sind (Fig 152 zeigt die am Dioptas vorkommende Combination $\infty P2$ mit einem Rhomboëder).

Fig. 152.

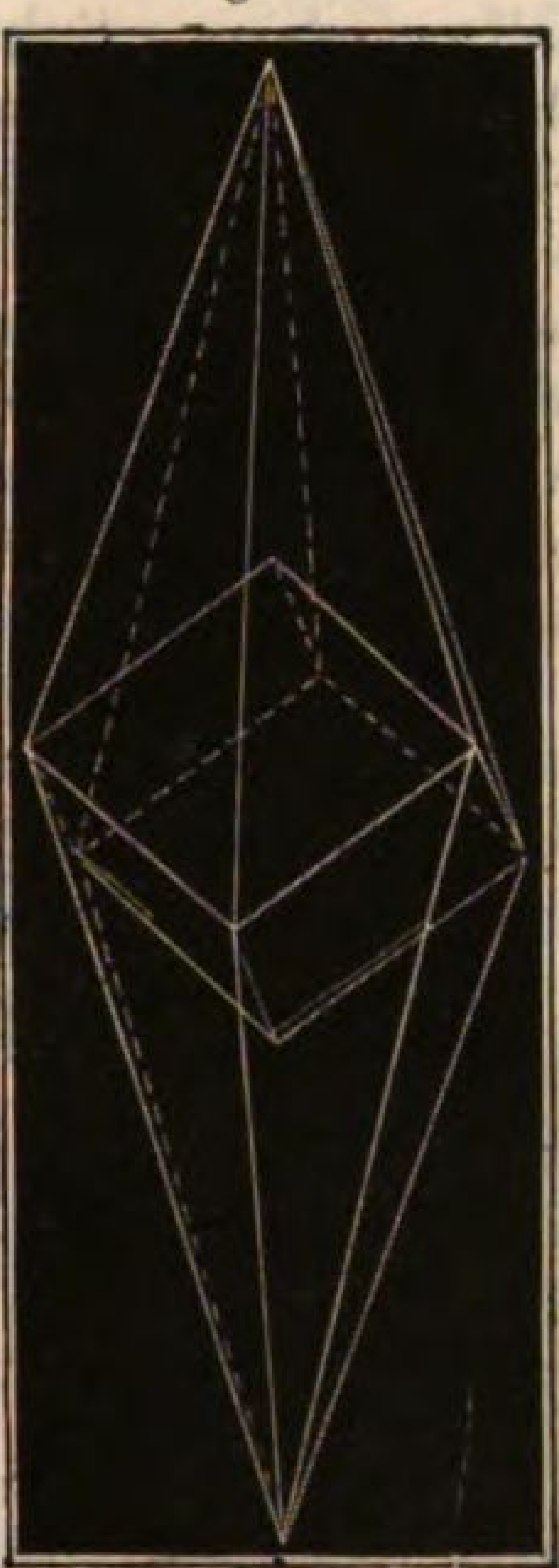


Die Rhomboëder kommen oft in der Art verzerrt vor, dass zwei parallele Flächen sich näher stehen als die anderen, also wie wenn von einem ideal regelmäfsigen Rhomboëder parallel einer Fläche ein Stück abgespalten wäre.

Eine andere wichtige hemiëdrische Form leitet sich von der symmetrisch-zwölfseitigen Pyramide ab; leichter indess ergiebt sich ihr Verständniss aus folgender Betrachtungsweise. In Fig. 153 (s. f. S.) ist ein Rhomboëder (das Hauptrhomboëder $+R$ des Kalkspaths) angedeutet; denkt man sich die Hauptaxe desselben auf das Dreifache verlängert, und durch die so erhaltenen Punkte auf der Hauptaxe und durch die Seitenkanten des Rhomboëders Flächen gelegt, so entsteht die Fig. 153 dargestellte Form, ein **Scalenoëder**. Dieses ist begränzt durch 12 ungleichseitig-dreieckige Flächen, hat zweierlei Ecken (2 sechsflächige Endecken und 6 vier-

flächige Seitenecken) und dreierlei Kanten (6 längere und 6 kürzere Endkanten zwischen den Endecken und den Seitenecken, und 6 Seitenkanten zwischen den Seitenecken). Ein Scalenoëder wird bezeichnet durch Angabe des Rhomboëders, als aus welchem durch Vergröfserung der Hauptaxe man es entstanden denken kann, und durch Angabe der Zahl, wie viel Mal die Hauptaxe des Scalenoëders gröfser ist als die jenes Rhomboëders; $+R^3$ ist das Zeichen für das eben besprochene Scalenoëder, Fig. 153, welches sich häufig an dem Kalkspath findet.

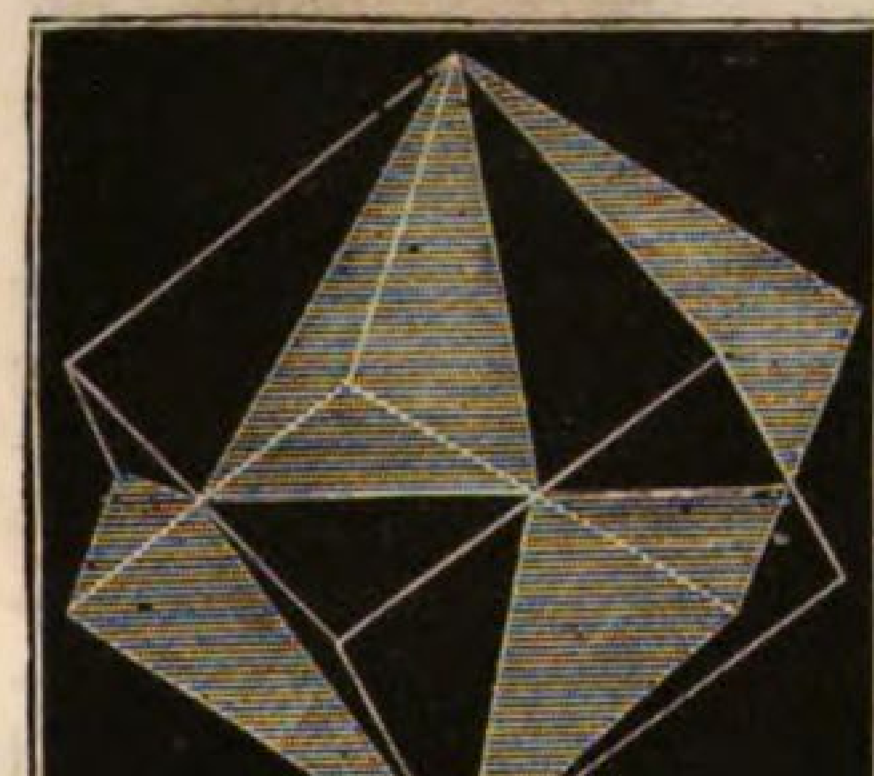
Fig. 153.



An einem Scalenoëder finden sich besonders häufig folgende Abänderungen: dreiflächige Zuspitzung der Endecken, so dass die Combinationskanten mit den Seitenkanten parallel sind, durch die Flächen des Rhomboëders, als aus welchem entstanden man sich das Scalenoëder denken kann (so an $+R^3$ Fig. 153 durch $+R$ bei dem Kalkspath); Abstumpfung der Seitenecken durch das erste hexagonale Prisma ∞P; Abstumpfung der Seitenkanten durch das zweite hexagonale Prisma $\infty P 2$.

Von Zwillingskrystallen des hexagonalen Systems mag einiger Erwähnung geschehen, welche eine Fläche parallel oP gemeinschaftlich haben, die also dann Zwillings- oder Zusammensetzungsfläche ist. Am Chabasit zeigen sich Durchkreuzungszwillinge, so dass zwei Rhomboëder durcheinander gewachsen sind, deren eines in einer um 180° um die Hauptaxe verdrehten Stellung gegen das andere ist, ähnlich Fig. 154. Berührungszwillinge zeigt der Kalkspath, wie man sie sich aus Fig. 151 und 153 leicht deutlich machen kann, wenn man sich diese Formen durch einen Schnitt rechtwinklig auf die Hauptaxe halbirt und die eine Hälfte gegen die andere um 180° gedreht denkt.

Fig. 154.



Rhombisches System.

Das rhombische System ist ausgezeichnet durch drei zu einander rechtwinklige Axen, welche aber sämmtlich ungleichartige und einzelne Axen sind. Jede Form des rhombischen Systems ist also oben und unten anders ausgebildet als links und rechts, und vorn und hinten wieder anders, und diese drei Richtungen (oben zu unten, links zu rechts, vorn zu hinten) sind rechtwinklig zu einander. Von den drei Axen betrachtet man eine (diejenige, in deren Richtung sich die Krystalle vorzugsweise ausgebildet finden) als Hauptaxe (c) und stellt sie

senkrecht; von den beiden anderen (dann horizontalen) Nebenaxen wird die längere als **Makrodiagonale** (b), die kürzere als **Brachydiagonale** (a) unterschieden. Es mag hier das rhombische Axensystem immer so gestellt gedacht werden, dass die Brachydiagonale von links nach rechts, die Makrodiagonale von vorn nach hinten gerichtet ist, letztere also in den Abbildungen verkürzt erscheint. Das Gröfsenverhältniss der Brachydiagonale a zu der Makrodiagonale b und zu der Hauptaxe c ist bei den verschiedenen rhombisch krystallisirenden Substanzen sehr verschieden, und für jede besonders durch Winkelmessung und Rechnung zu bestimmen; bei dem Schwefel ist es z. B. $a : b : c =$ 0,81 : 1 : 1,9, bei dem einfach-schwefelsauren Kali = 0,746 : 1 : 0,573.

Dieses Gröfsenverhältniss $a:b:c$ ist dasjenige, in welchem die Flächen der **Grundform** die Axen schneiden. Als Grundform nimmt man in diesem System eine **rhombische Pyramide**, eine von 8 ungleichseitig-dreieckigen Flächen begränzte einfache Form (Fig. 155 zeigt die Grundform des schwefelsauren Kalis mit den Axen, Fig. 156

Fig. 155.

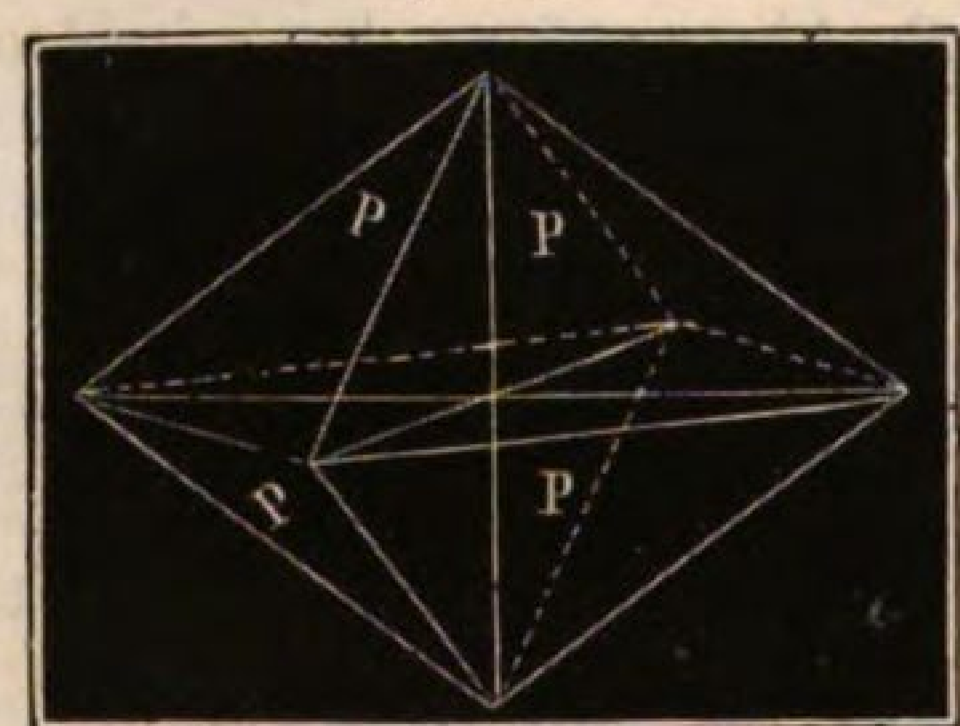
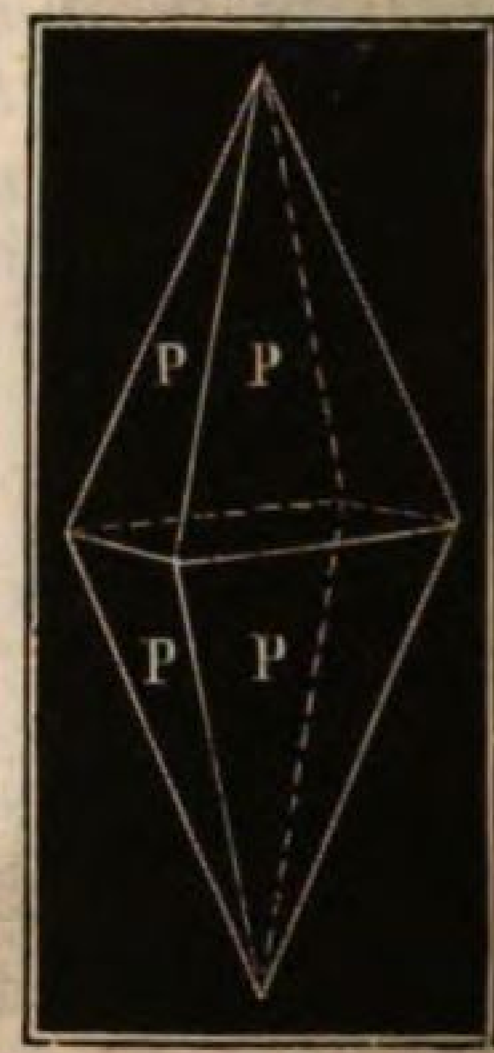


Fig. 156.



die des natürlichen oder aus Auflösungen krystallisirten Schwefels). Sie hat dreierlei Ecken, von denen nur je zwei sich gegenüberstehende gleichartig sind; man nennt die Ecken oben und unten, wo die Hauptaxe ausmündet, Endecken, die anderen sind Seitenecken, von denen zwei an den Enden der Brachydiagonale (bei der hier angenommenen Stellung die Ecken links und rechts) stumpfer sind als die zwei an den Enden der Makrodiagonale (bei der hier angenommenen Stellung vorn und hinten) liegenden. Sie hat dreierlei Kanten: 4 Seitenkanten, welche die Endpunkte der Nebenaxen (die Seitenecken) mit einander verbinden, und die Basis der Pyramide bilden; 4 schärfere makrodiagonale Endkanten, welche zwischen der Hauptaxe und der Makrodiagonale (bei der hier angenommenen Stellung von oben und unten nach vorn und hinten) liegen; und 4 stumpfere brachydiagonale Endkanten, welche zwischen der Hauptaxe und der Brachydiagonale (bei der hier angenommenen Stellung von oben und unten nach links und rechts) liegen. — Die Flächen der Grundform erstrecken sich in der Richtung $a:b:c$, und erhalten das abgekürzte Zeichen P.

Aufser der Grundform kommen nun noch mancherlei andere Flächen vor, deren Flächen eine oder mehrere Axen in einem anderen Verhältniss schneiden, als es bei der Grundform der Fall ist.

Es kommen an einer und derselben Substanz noch andere Pyrami-

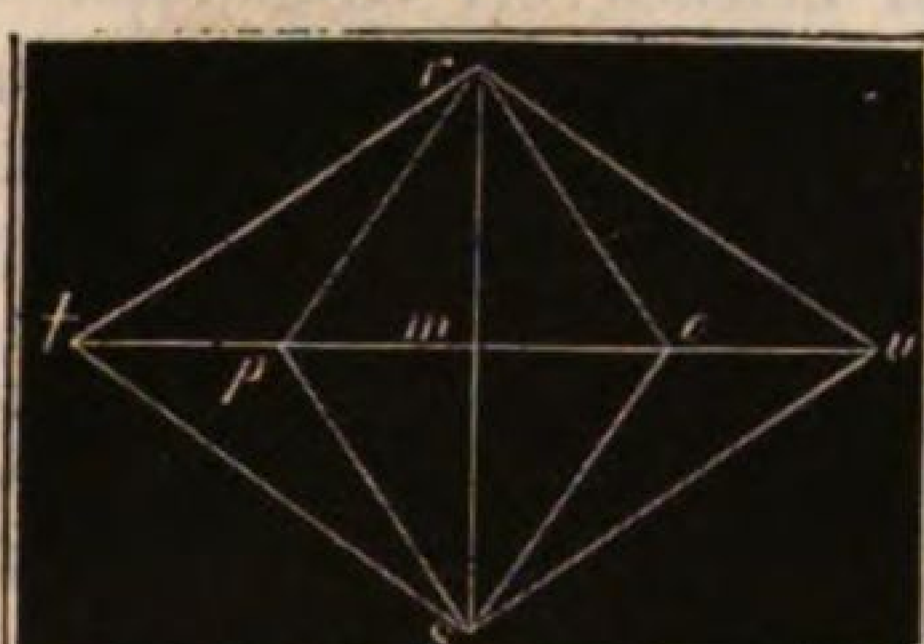
den vor, deren Flächen zwar die Nebenaxen in demselben Verhältnifs $a:b$ schneiden, wie es bei der Grundform der Fall ist, aber die Hauptaxe in dem mfach gröfseren Abstand vom Mittelpunkt, wo m wieder eine Zahl bedeutet, die ein einfaches und rationales Verhältniss ($^1/_3$, $^1/_2$, 2, 3 u. s. f.) ausdrückt. Man kann diese Pyramiden, $a:b:mc$ oder abgekürzt mP (auch hier setzt man vor P das Zeichen oder die Zahl, welche angiebt, wie die Hauptaxe von den Flächen einer zu bezeichnenden Form anders geschnitten wird als von den Flächen der Grundform), allgemein stumpfere oder spitzere (je nachdem $m <$ oder > 1) Pyramiden mit gleicher Basis wie die der Grundform nennen.

Denkt man sich in der Grundform die Länge der Hauptaxe zu o verkürzt, so hat man eine Fläche, welche durch die zwei Nebenaxen und den Mittelpunkt des Axenkreuzes geht, oder (parallel mit sich selbst verschoben) durch die Hauptaxe und parallel mit den Nebenaxen. Das Zeichen dieser Fläche ist oP, ihre Benennung basische Endfläche.

Denkt man sich die Hauptaxe an einer Grundform unendlich grofs, so geht die rhombische Pyramide über in das Prisma mit gleicher Basis wie die der Grundform, $a:b:\infty c$ oder ∞P. Es hat vier gleichartige Flächen und zweierlei Kanten; bei der hier angenommenen Stellung wendet es die schärferen Kanten nach vorn und hinten, die stumpferen nach links und rechts.

Ebenso wie hier durch Veränderung der Länge der Hauptaxe aus der Grundform andere Formen abgeleitet wurden, lassen sich auch solche durch Verlängerung einer Nebenaxe ableiten. Es seyen in Fig. 157 rp, ps, so, or die Seitenkanten einer Grundform von oben gesehen, rs die Makrodiagonale b, po die Brachydiagonale a, in dem Mittelpunkt m denke man sich die Hauptaxe c erreicht. Flächen, welche von der einfachen Länge der Makrodiagonale b nach der zweifachen Länge der Brachydiagonale a (nach t und u) und durch die Hauptaxe in c oder mc gehen, sind Flächen einer Pyramide mit anderer Basis als die Grundform (die Seitenkanten der hier beispielsweise genommenen wären rt, ts, su, ur). Das abgekürzte Zeichen für eine solche Pyramide, deren Flächen in der Richtung $2a:b:c$ oder $2a:b:mc$ gehen, ist $\breve{P}2$ oder $m\breve{P}2$; man deutet nämlich durch ein Zeichen oder eine Zahl hinter P an, um wie viel in einer zu bezeichnenden Form eine Nebenaxe gröfser ist, als in der Grundform, und setzt über P das Zeichen ◡ wenn die Brachydiagonale, das Zeichen — wenn die Makrodiagonale vergröfsert ist.

Fig. 157.



An einer Pyramide mit anderer Basis als die der Grundform kann die Brachydiagonale auch um eine andere Zahl als 2, z. B. $^3/_2$, 3 u. s. w., allgemein nmal gröfser seyn, als in der Grundform; die Hauptaxe kann allgemein mmal so grofs seyn. Das allgemeine Zeichen für eine Pyramide mit anderer Basis als die der Grundform, wo die Brachydiagonale vergröfsert ist, ist also $na:b:mc$, abgekürzt $m\breve{P}n$.

An einer solchen Pyramide mit vergröfserter Brachydiagonale kann

die letztere gröfser seyn als die Makrodiagonale (z. B. in Fig. 157 $mu = 2mo = 2a$ gröfser als $ms = b$), und können also die spitzeren Ecken an den Enden der Brachydiagonale, die schärferen Endkanten zwischen der Hauptaxe und der Brachydiagonale liegen. Das oben (S. 666) Angegebene bezog sich nur auf die Grundform, nur für diese auch gilt es, dass hier die längere Nebenaxe von vorn nach hinten gerichtet, die schärferen Endkanten von oben oder unten nach vorn und hinten gerichtet u. s. w. gedacht werden.

Wird in einer solchen Pyramide mit vergröfserter Brachydiagonale die Hauptaxe unendlich grofs, so entsteht ein Prisma mit anderer Basis als die der Grundform ist. Es bedeute in Fig. 157 *rpso* den Querschnitt des Prismas ∞P, so ist *rtsu* der Querschnitt eines solchen Prismas $\infty \breve{P}2$. Ein solches Prisma mit verlängerter Brachydiagonale kann die schärferen Kanten an den Enden der Brachydiagonale haben.

Wenn man sich in dem Zeichen der Grundform $a:b:c = P$ die Brachydiagonale unendlich verlängert denkt, so geht dasselbe über in $\infty a:b:c = \breve{P}\infty$, und diesem Zeichen entspricht eine Form, bestehend aus vier gleichartigen Flächen, deren jede die Makrodiagonale und die Hauptaxe in demselben Verhältniss $b:c$ schneidet, wie es bei den Flächen der Grundform der Fall ist, und mit der Brachydiagonale parallel sich erstreckt. Diese Form $\breve{P}\infty$ nennt man das **brachydiagonale Doma** der Grundform; schärfere und stumpfere brachydiagonale Domen nennt man ähnliche Formen, wo aber die Hauptaxe in einem gröfseren oder kleineren Abstand geschnitten wird, als bei dem brachydiagonalen Doma der Grundform. Das allgemeine Zeichen der brachydiagonalen Domen ist $\infty a:b:mc$ oder $m\breve{P}\infty$.

Denkt man sich auch $m = \infty$, das Zeichen der Grundform in $\infty a:b:\infty c = \infty\breve{P}\infty$ übergehend, so entsprechen letzterem Zeichen Flächen, welche durch die Makrodiagonale und parallel mit der Brachydiagonale und mit der Hauptaxe sich erstrecken; man nennt sie **brachydiagonale Endflächen.**

Durch Verlängerung der Makrodiagonale kommt man ebenso zu folgenden einfachen Formen, welche nach dem Vorstehenden leicht verständlich seyn werden: Pyramiden mit verlängerter Makrodiagonale und also anderer Basis als die Grundform (allgemein $a:nb:mc$ oder $m\bar{P}n$); eben solche Prismen ($a:nb:\infty c$ oder $\infty\bar{P}n$); makrodiagonale Domen ($a:\infty b:mc$ oder $m\bar{P}\infty$; das makrodiagonale Doma der Grundform liegt zwischen der Hauptaxe und der Brachydiagonale ebenso wie die brachydiagonalen Endkanten der Grundform, und hat das Zeichen $a:\infty b:c$ oder $\bar{P}\infty$); makrodiagonale Endflächen $a:\infty b:\infty c$ oder $\infty\bar{P}\infty$, welche durch die Brachydiagonale und der Makrodiagonale und der Hauptaxe parallel gehen.

Unter den Combinationen, welche diese einfachen Formen bilden können, mögen folgende als die wichtigsten hervorgehoben werden.

An der vorwaltenden Grundform P (Fig. 158, S. 669) bringt eine stumpfere Pyramide mit gleicher Basis Zuspitzung der Endecken hervor, so dafs die Combinationskanten den Seitenkanten der Grundform parallel sind (in Fig. 159, einer Form des Schwefels, bringt $\frac{1}{3}P$ eine solche Zuspitzung hervor); das brachydiagonale Doma $\breve{P}\infty$ gerade Ab-

stumpfung der makrodiagonalen Endkanten (wie in Fig. 159); das makrodiagonale Doma $\overline{P}\infty$ gerade Abstumpfung der brachydiagonalen Endkanten. Schärfere und stumpfere brachydiagonale Domen ($m\breve{P}\infty$, wo $m >$ oder < 1) würden gleichfalls die makrodiagonalen Endkanten der Grundform ganz oder theilweise ersetzen, aber erstere unter Bildung von Combinationskanten, welche nach den Enden zu convergiren, letztere unter Bildung solcher, welche nach den Enden zu divergiren. In gleicher Weise würden schärfere und stumpfere makrodiagonale Domen ($m\overline{P}\infty$ im Allgemeinen, wo $m >$ oder < 1) die brachydiagonalen Endkanten der Grundform ganz oder theilweise ersetzen.

Fig. 158.

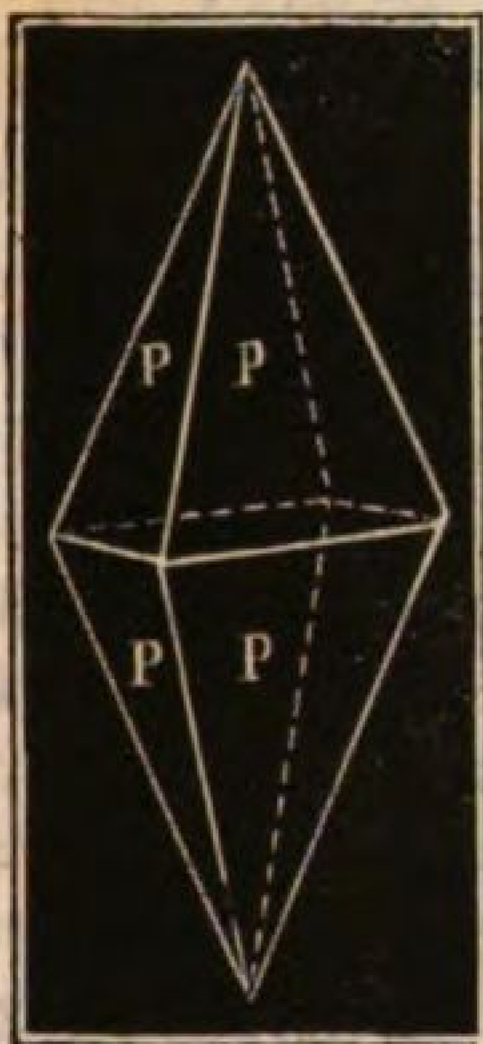
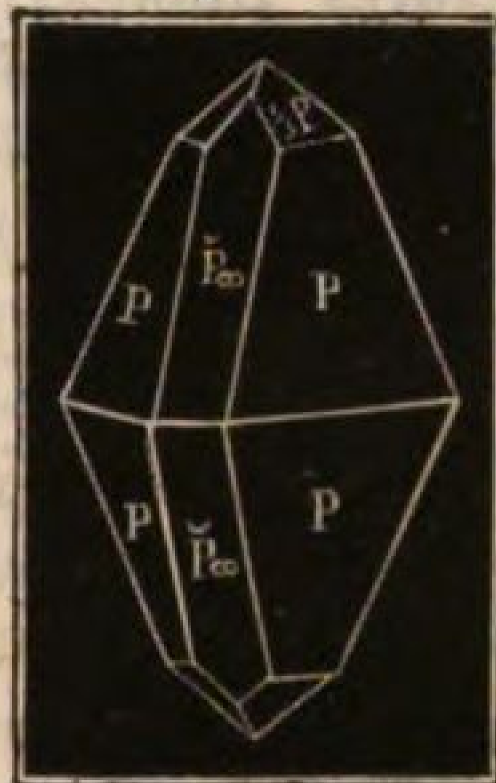


Fig. 159.



An einer vorwaltenden Grundform P werden die Endecken abgestumpft durch die basischen Endflächen oP, die Seitenecken an den Enden der Makrodiagonale durch die brachydiagonalen Endflächen $\infty\breve{P}\infty$, die Seitenecken an den Enden der Brachydiagonale durch die makrodiagonalen Endflächen $\infty\overline{P}\infty$. Herrschen beide letztere Arten von Endflächen vor in Combination mit der Grundform, so entsteht eine Form wie sie Fig. 160 zeigt und sie sich z. B. am salpetersauren Uranoxyd findet.

Die Seitenkanten einer Grundform P werden gerade abgestumpft durch das Prisma mit gleicher Basis ∞P; an diesem vorherrschenden Prisma bildet P vierflächige Zuspitzungen der Enden (Fig. 161 zeigt $\infty P . P$ wie diese Combination bei dem schwefelsauren Zinkoxyd vorkommt). Wenn sich (wie in Fig. 161) ein Prisma und eine Pyramide von gleicher Basis combiniren, so liegen die Combinationskanten horizontal, und je zwei über einander liegende sind sich parallel. Wenn hingegen ein Prisma und eine Pyramide von ungleicher Basis (in welchen das Verhältnifs der Brachydiagonale zur Makrodiagonale nicht gleich ist) sich combiniren, ist beides nicht der Fall (in Fig. 162, einer Form des schwefelsauren Kalis, ist dies für P und $\infty\breve{P}2$ zu sehen).

Fig. 160.

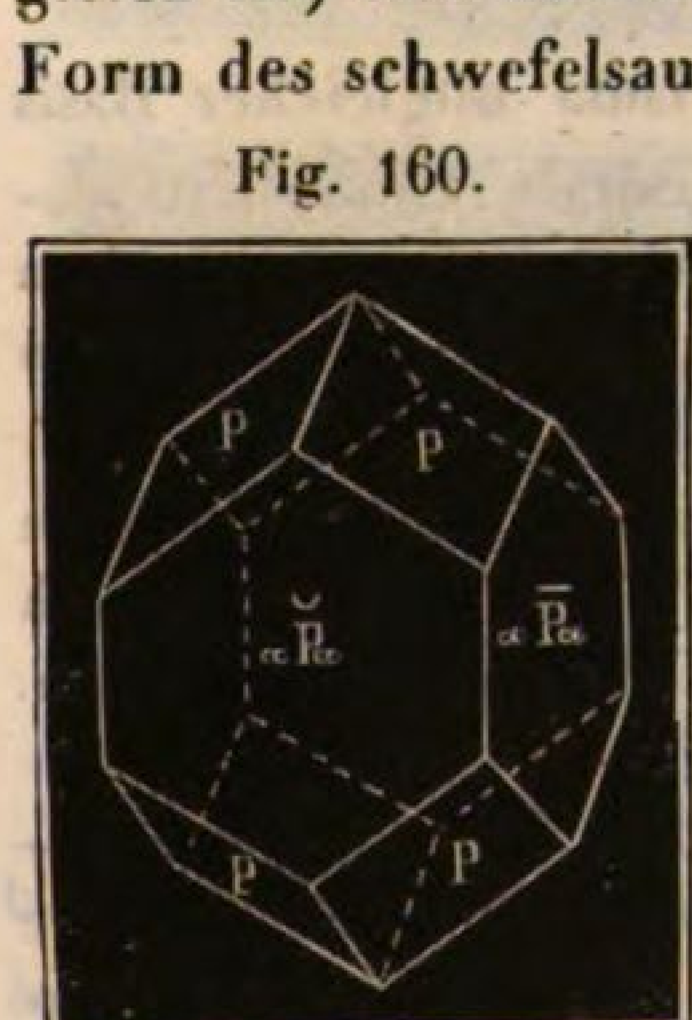


Fig. 161.

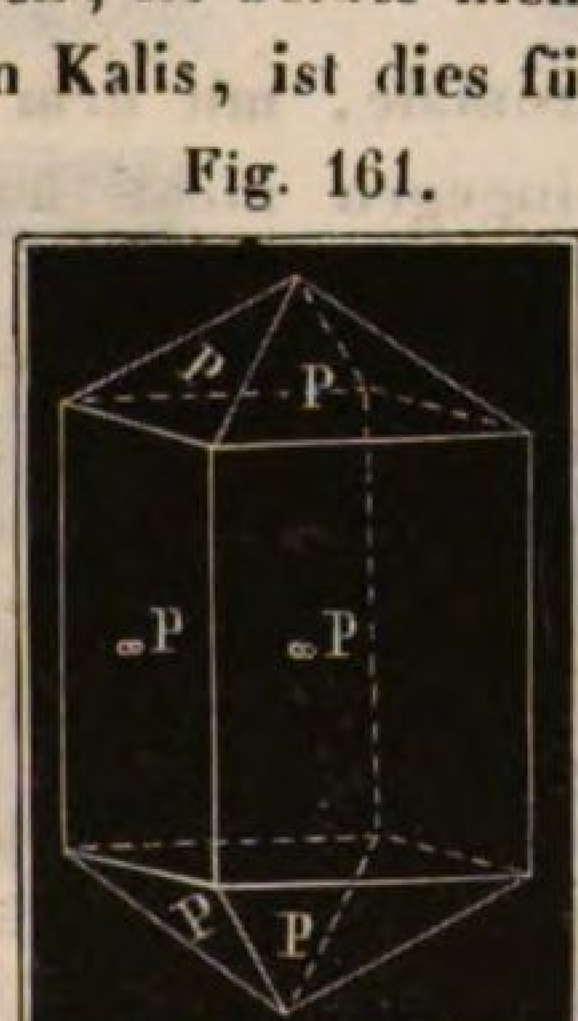
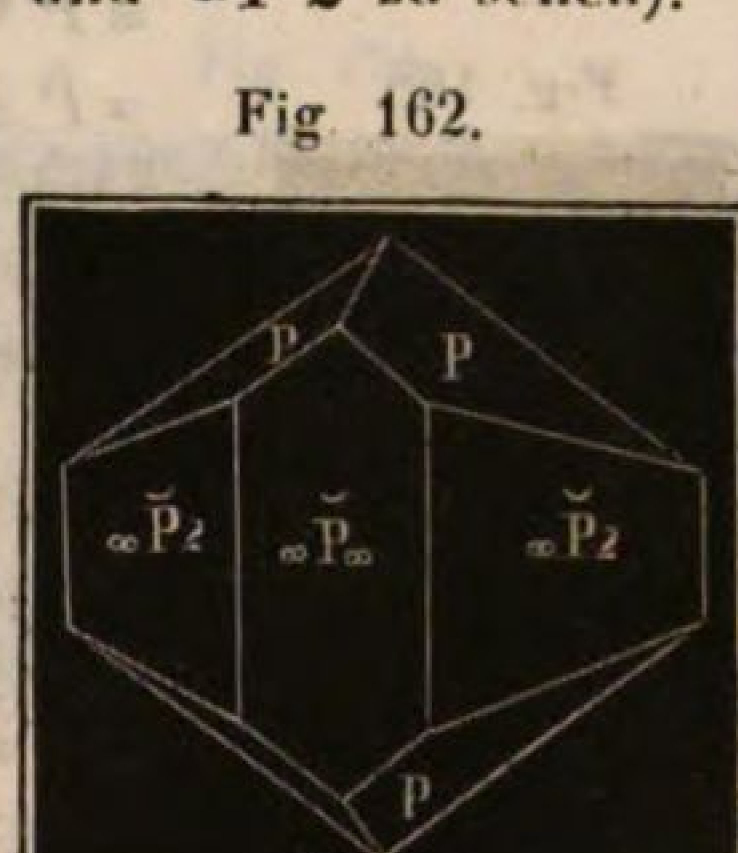


Fig. 162.



An einem Prisma werden die Kanten, in welchen die Makrodiago-

nale ausmündet (an ∞P also die schärferen) abgestumpft durch die brachydiagonalen Endflächen $\infty\breve{P}\infty$ (Fig. 163, schwefelsaures Zinkoxyd); die Kanten hingegen, in welchen die Brachydiagonale ausmündet (an ∞P also die stumpferen) durch die makrodiagonalen Endflächen $\infty\bar{P}\infty$ (Fig. 164, gleichfalls schwefelsaures Zinkoxyd). — An dem Prisma ∞P werden die schärferen Endkanten zugeschärft durch ein Prisma von anderem Querschnitt $\infty\breve{P}n$, z. B. $\infty\breve{P}2$ (bedeutet in Fig. 165 *rpso* den Querschnitt von ∞P, *rtsu* den Querschnitt von $\infty\breve{P}2$, so muss durch Combination beider eine prismatische Form von dem Querschnitt, wie ihn Fig. 166 schattirt zeigt, entstehen. Fig. 167 zeigt gleichfalls eine solche Zuschärfung der schärferen Kanten von ∞P durch $\infty\breve{P}2$ in einer Combination, wie sie an dem Topas vorkommt; hier sieht man auch das schon S. 669 erinnerte, dafs P mit dem Prisma gleicher Basis

Fig. 163.

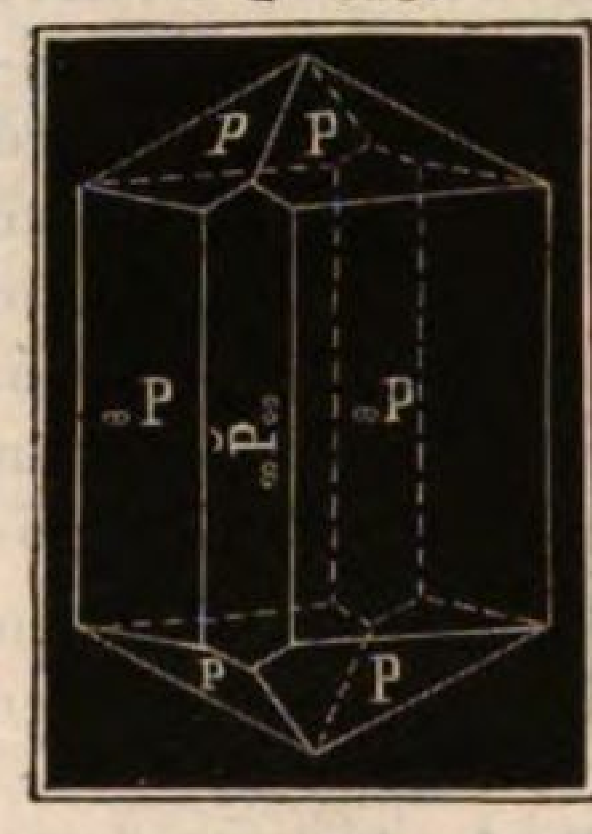


Fig. 164.

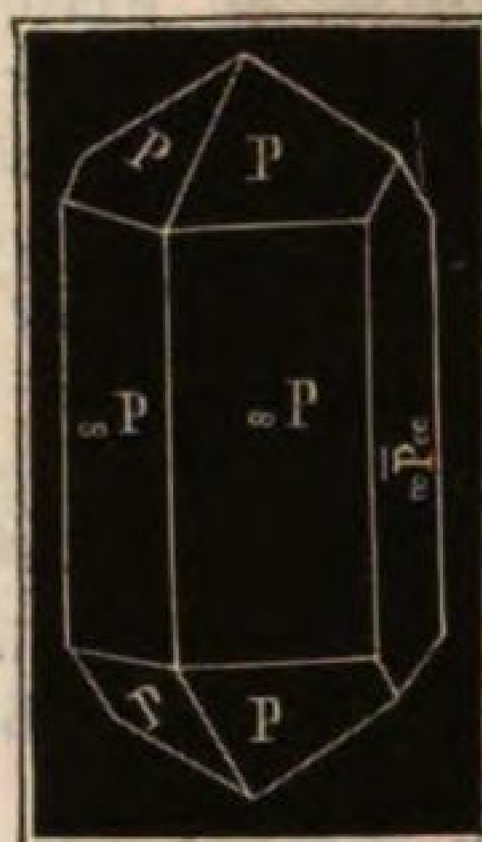


Fig. 165.

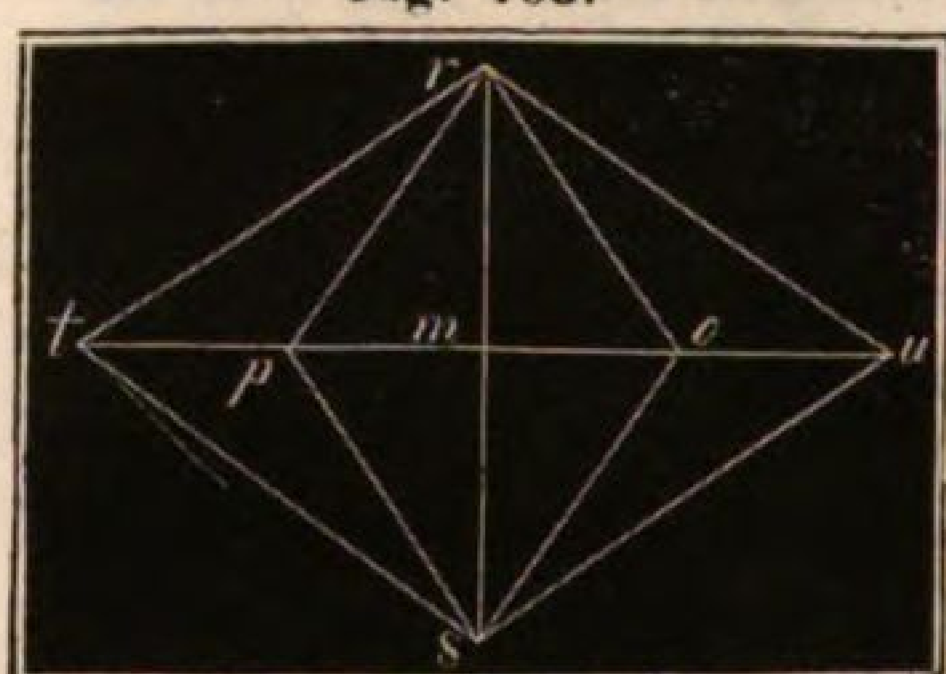
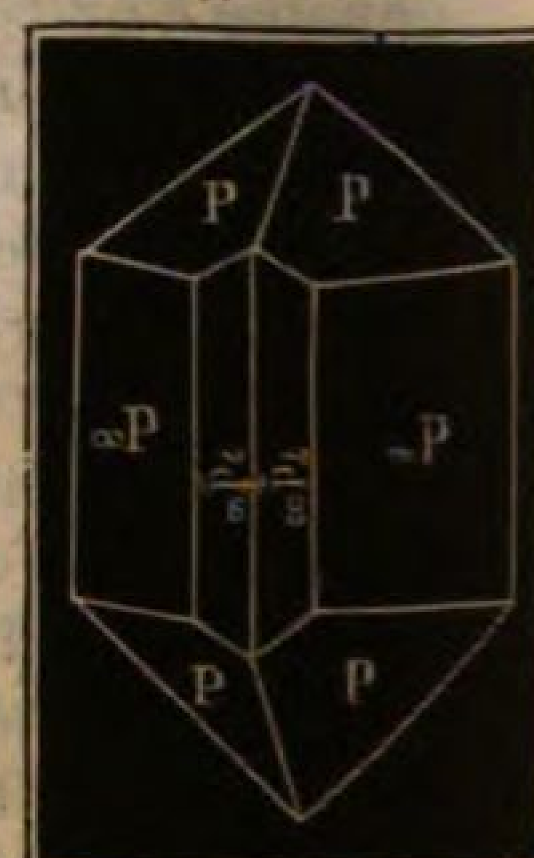


Fig. 166.

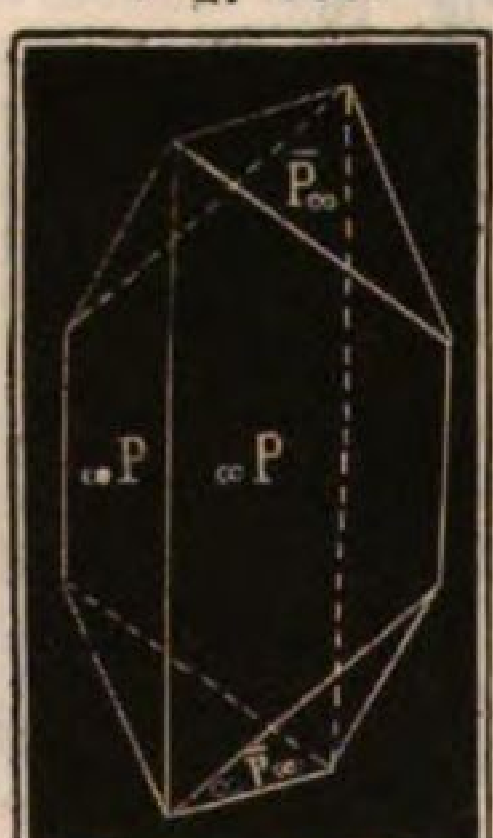


Fig. 167.



∞P horizontale, mit dem Prisma ungleicher Basis $\infty\breve{P}2$ hingegen nicht horizontale Combinationskanten bildet). — Die stumpferen Seitenkanten an dem Prisma ∞P werden zugeschärft durch ein Prisma mit verschiedenem Querschnitt $\infty\bar{P}n$.

Fig. 168.



Ein rhombisches Prisma P wird an den Enden gerade abgestumpft durch oP, zugeschärft durch ein makrodiagonales oder brachydiagonales Doma. Die Zuschärfungsflächen, welche durch ein makrodiagonales Doma gebildet werden, sind aufgesetzt auf den Prismakanten, in welchen die Brachydiagonale endet (bei ∞P auf die stumpferen; Fig. 168 zeigt eine solche Combination $\infty P . \bar{P}\infty$ des ameisensauren Baryts); die Zu-

schärfungsflächen, welche durch ein brachydiagonales Doma gebildet werden, sitzen auf den Prismakanten, in welchen die Makrodiagonale mündet (bei ∞P auf den schärferen; Fig. 169 zeigt $\infty P . \breve{P}\infty$, wie es an dem zweifach-äpfelsauren Kalk vorkommt). Die Prismakanten selbst können auch durch Endflächen ersetzt seyn, auf welchen dann die Zuschärfungsflächen aufsitzen; Fig. 170 zeigt z. B. eine Form, wie sie bei dem Arragonit, dem Salpeter u. a. häufig beobachtet wird: $\infty P . \infty\breve{P}\infty . \breve{P}\infty$. Auch mehrere Domen derselben Art können zusammen vorkommen; bei dem Salpeter z. B. zeigen sich aufser $\breve{P}\infty$ nicht selten auch $2\breve{P}\infty$ und $4\breve{P}\infty$, und die Flächen der letzteren brachydiagonalen Domen ersetzen alsdann die durch $\breve{P}\infty$ und $\infty\breve{P}\infty$ gebildeten Combinationskanten in Fig. 170.

Es mögen noch einige Combinationen des schwefelsauren Kalis betrachtet werden. An der Fig. 171 dargestellten Grundform dieses Salzes zeigt sich gewöhnlich auch $\infty\breve{P}2$; die Flächen des letzteren Prismas gehen in der Richtung $2a : b : \infty c$ oder, was dieselbe Richtung ist, $a : \frac{1}{2}b : \infty c$; Flächen, welche in dieser Richtung durch $\frac{1}{2}b$ gehen, bringen an P die Veränderung hervor, welche in Fig. 172 und 173 deutlich wird, und bilden eine Combination $P . \infty P2$, welche einer

Fig. 169.

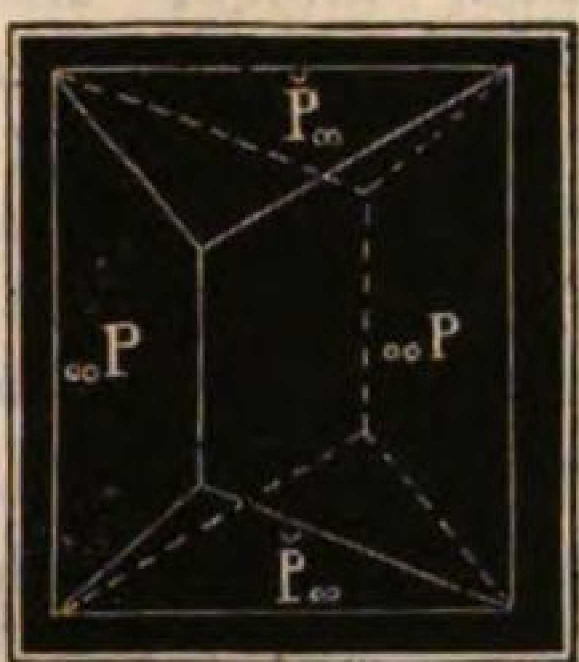


Fig. 170.

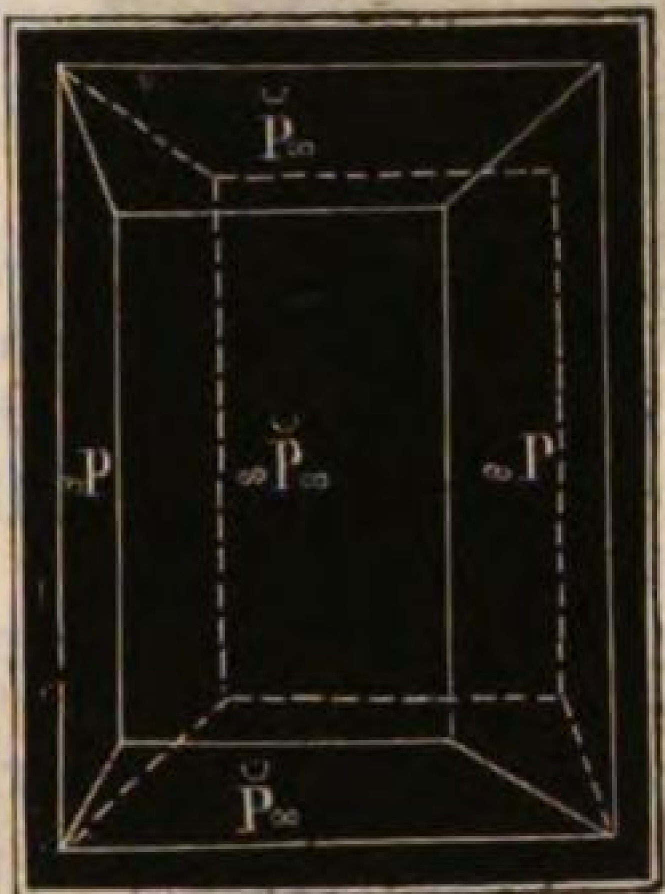


Fig. 171.

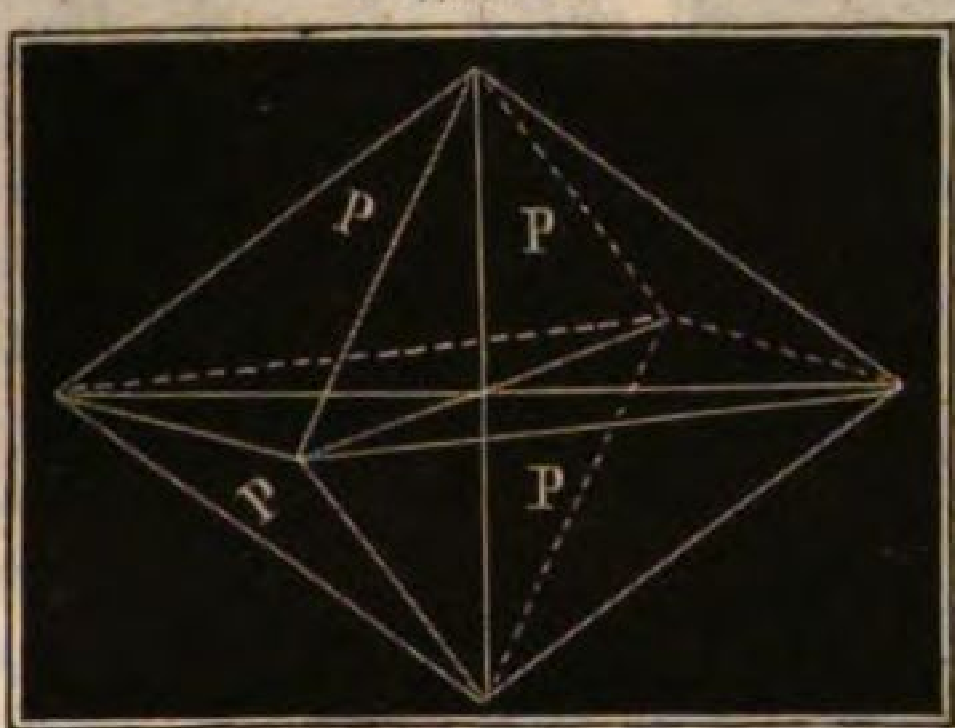


Fig. 172.

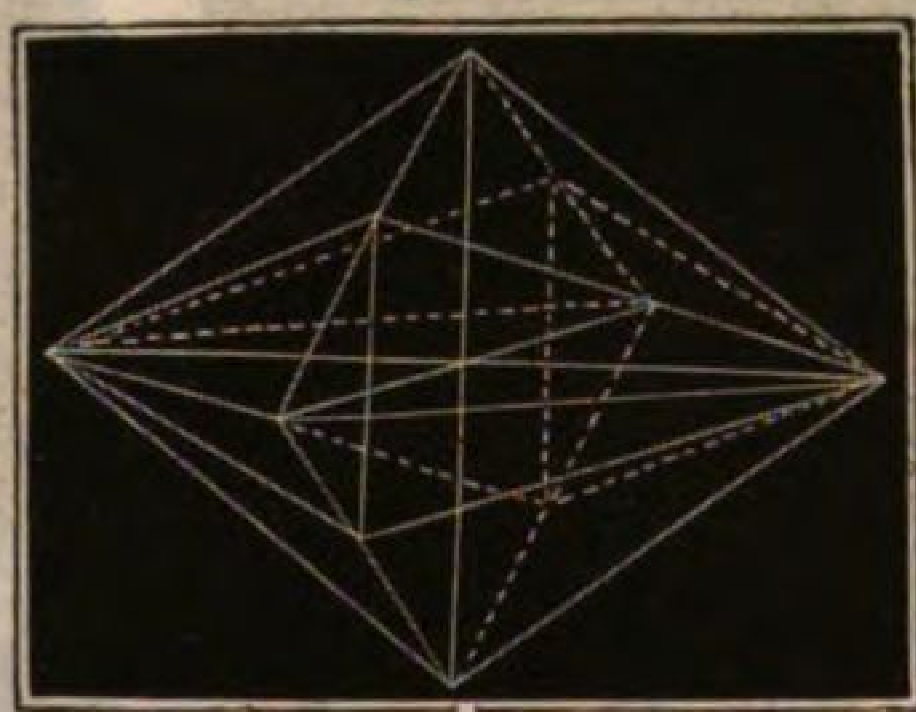


Fig. 173.

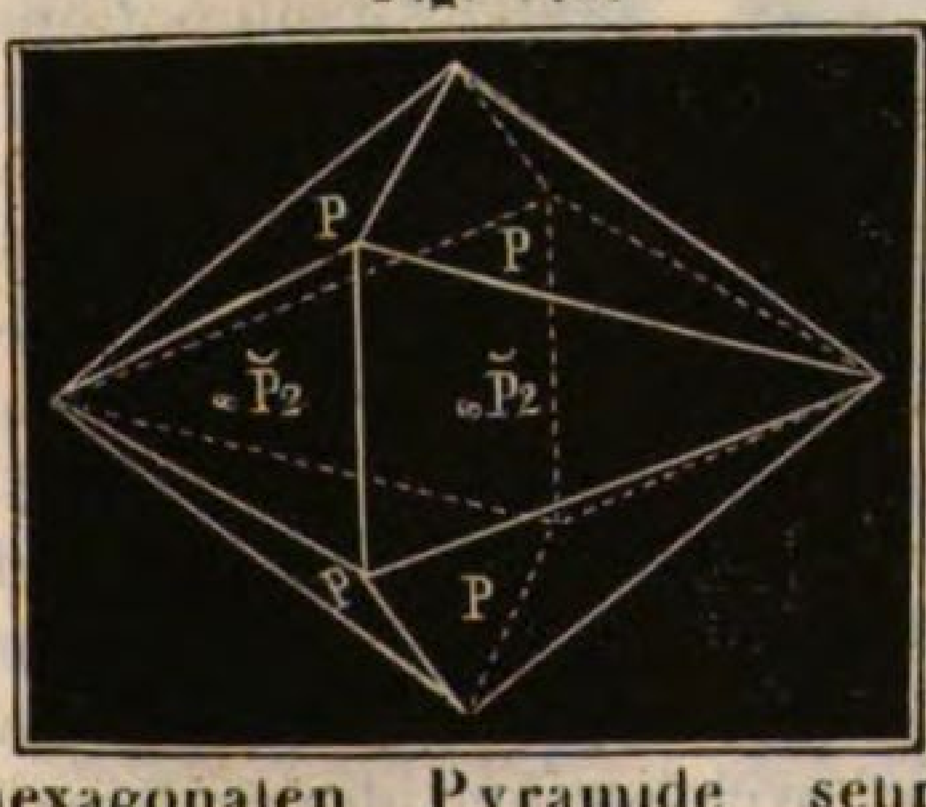
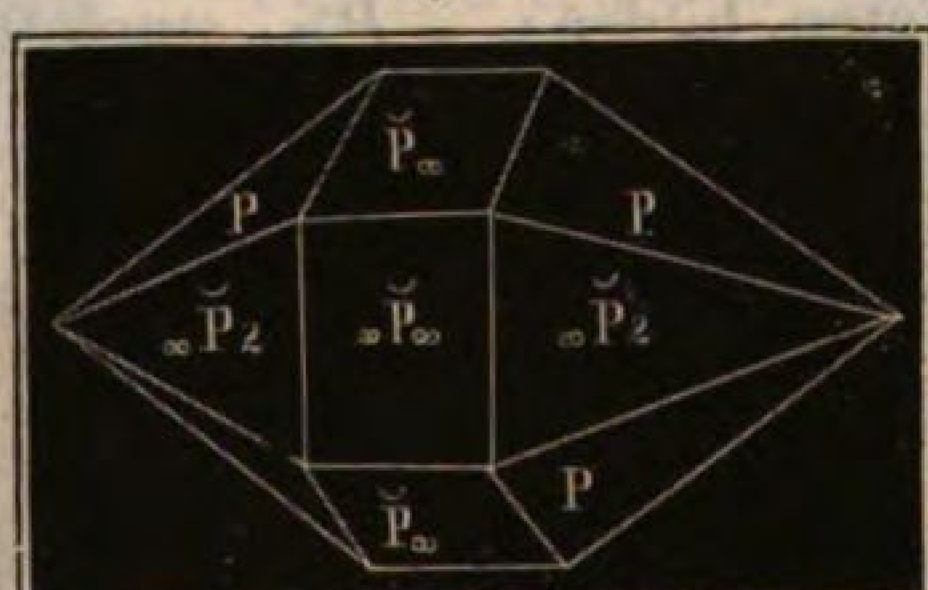


Fig. 174.



hexagonalen Pyramide sehr ähnlich ist. Bei geringerem Vorherrschen der Flächen $\infty\breve{P}2$ würden sie an den Ecken der Grundform, durch welche die Makrodiagonale hindurchgeht, Zuschärfung hervorbringen. In Fig. 174 sieht man zu der Combination

Fig. 173 noch andere Flächen treten: die makrodiagonalen Endkanten von P sind mit parallelen Combinationskanten abgestumpft, also durch $\breve{P}\infty$, diejenigen Kanten von $\infty\breve{P}2$, durch welche die Makrodiagonale hindurchgeht, abgestumpft durch $\infty\breve{P}\infty$; diese Combination hat grofse Aehnlichkeit mit der Fig. 138 betrachteten hexagonalen Combination $\infty P . P$. In Fig. 175 sind die Flächen von $\infty\breve{P}2$ und $\infty\breve{P}\infty$ vorherrschender und nur mit P combinirt. In Fig. 176 herrschen die Flächen von $\infty\breve{P}2$ und $\breve{P}\infty$ vor; die von P sind sehr untergeordnet, aber doch noch grofs genug, um ersehen zu lassen, dafs das vorhandene Prisma mit ihnen nicht horizontale Combinationskanten bildet, also eine andere Basis oder ein anderes Verhältnifs der Nebenaxen hat, als die Grundform, und dafs jede Fläche des brachydiagonalen Domas mit den zwei anstofsenden Pflächen parallele Combinationskanten bildet, also $\breve{P}\infty$ ist.

Fig. 175.

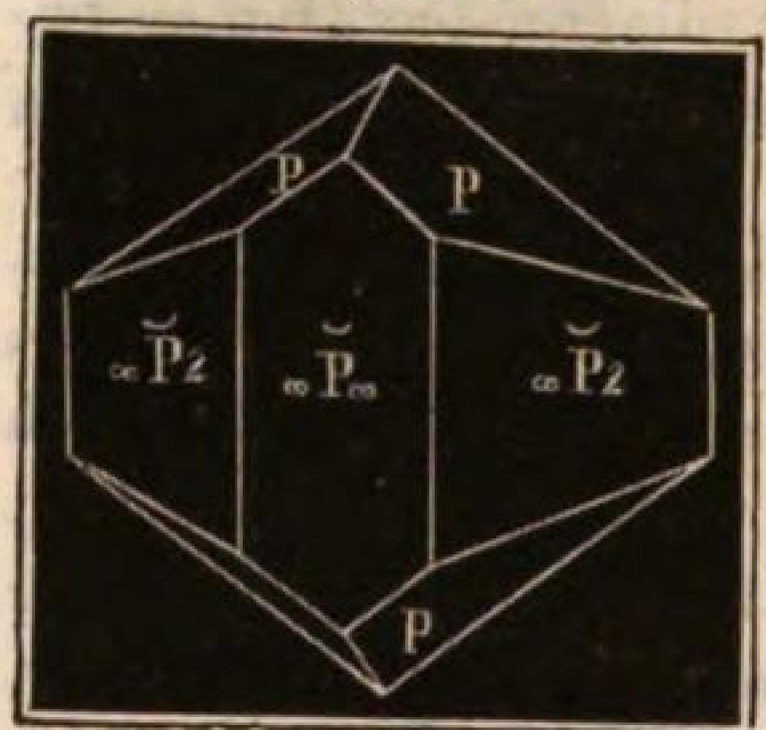
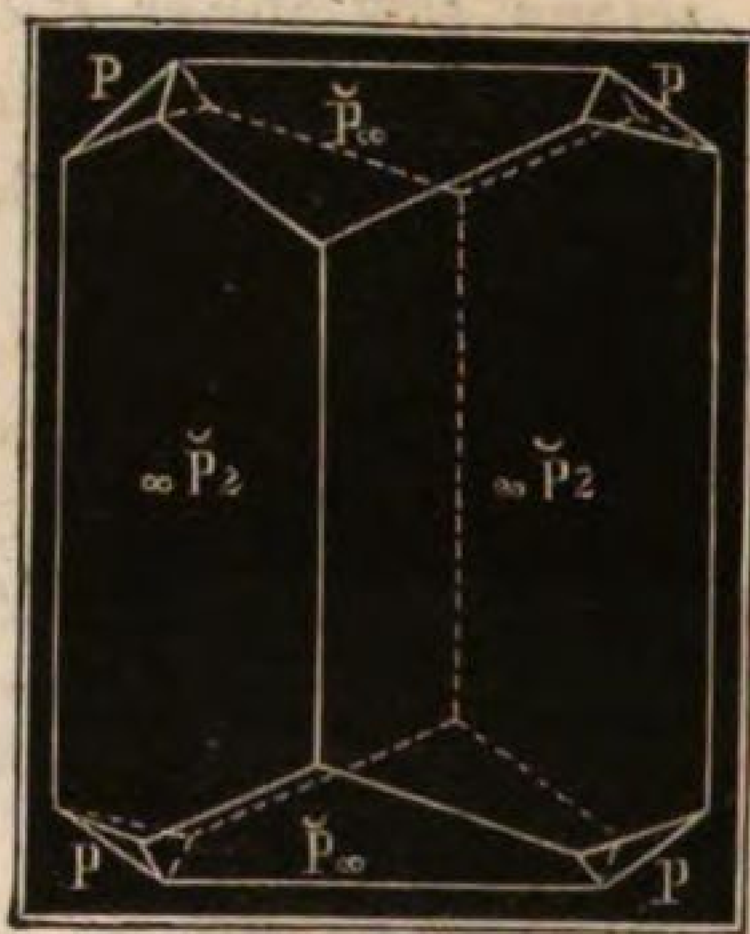


Fig. 176.



In Fig. 177 sieht man aufser dem brachydiagonalen Doma $\breve{P}\infty$ noch ein schärferes $3\breve{P}\infty$ auftreten. Fig. 178 zeigt eine complicirtere Combination $\infty\breve{P}\infty . \infty\breve{P}2 . \infty P . \infty\bar{P}\infty . P . \breve{P}\infty$; die meisten Flächen, welche daran vorkommen, sind in Beziehung auf ihre Kennzeichen schon im Vorhergehenden besprochen; ∞P ist daran kenntlich, dass seine Flächen mit P horizontale Combinationskanten bilden; $\infty\bar{P}\infty$ stumpft die Prismakanten ab, in welchen die Brachydiagonale mündet.

Fig. 177.

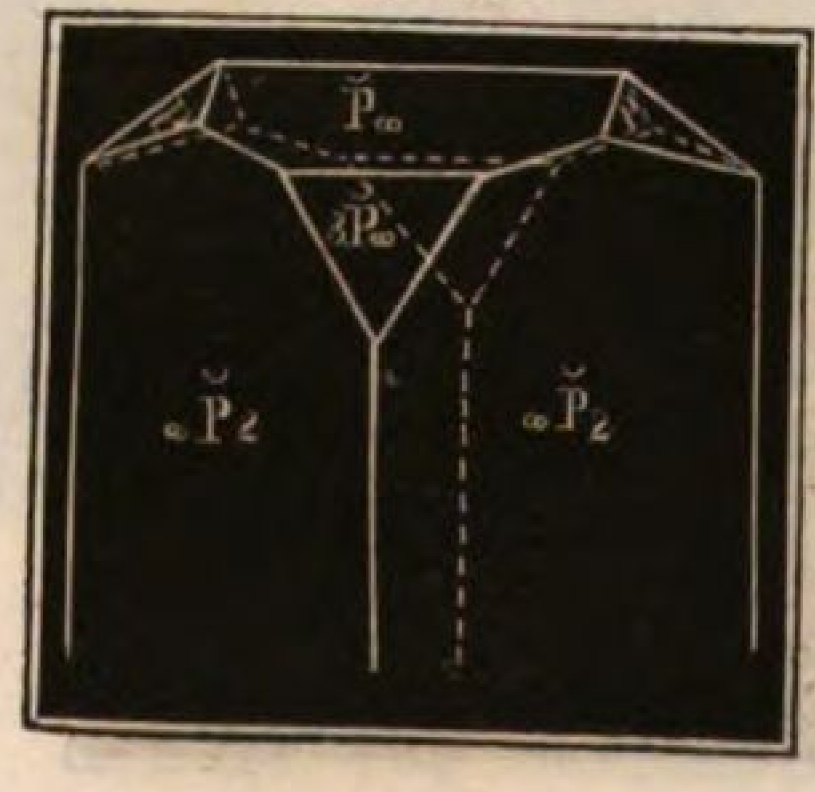


Fig. 178.

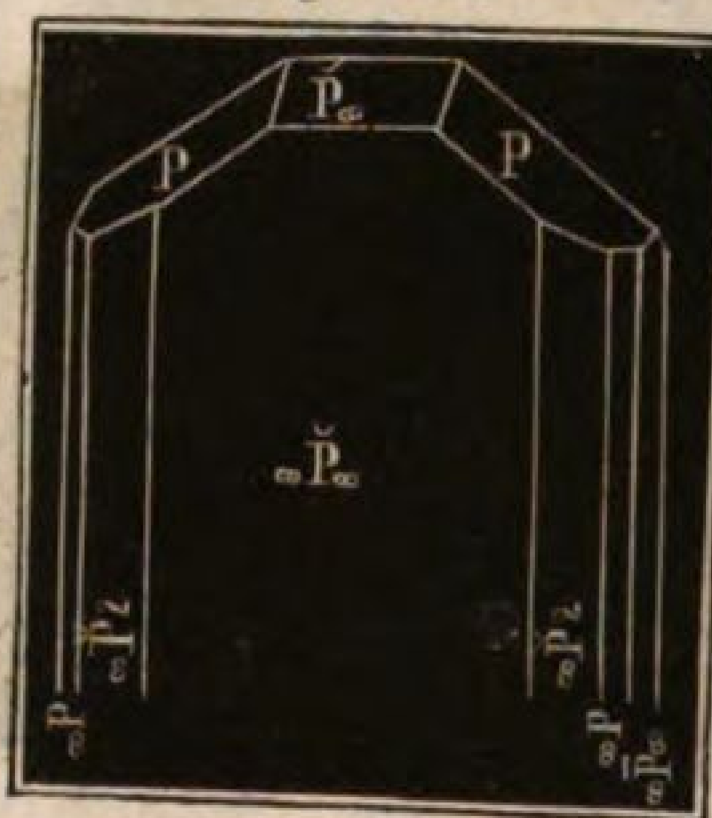


Fig. 179.

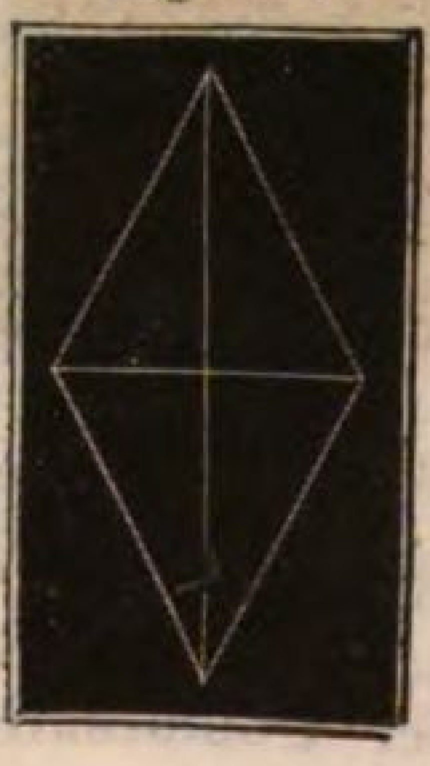


Fig. 180.



Unter den Verzerrungen in diesem System ist eine der gewöhnlichsten die, dafs von den vier Flächen eines Prismas zwei parallele sich näher liegen, als die beiden anderen. Der Querschnitt eines rhombischen Prismas, welcher bei idealer Regelmäfsigkeit wie Fig. 179 erscheint, ist an wirklichen Krystallen häufig, wie es der schattirte Theil in Fig. 180

zeigt; natürlich nehmen in einem solchen Fall auch die Flächen, welche mit den Prismaflächen in Combination sind, an der Verzerrung Theil. — Das schwefelsaure Kali zeigt manchmal sehr entstellende Verzerrungen. Fig. 181 zeigt die regelmäfsig ausgebildete Combination $P.\breve{P}\infty.\infty\breve{P}2$; Fig. 182 dieselbe Combination dadurch verzerrt, dass die Pyramidenfläche oben vorn links sehr stark (bis zum gänzlichen Verdrängen der Pyramidenfläche oben hinten links) vergröfsert auftritt.

Fig. 181.

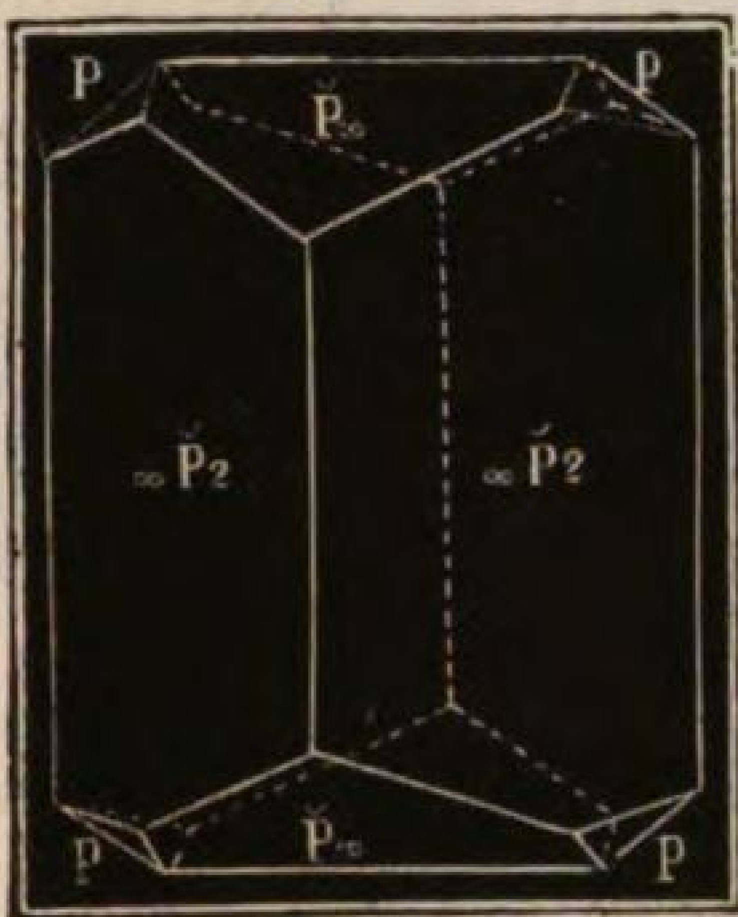
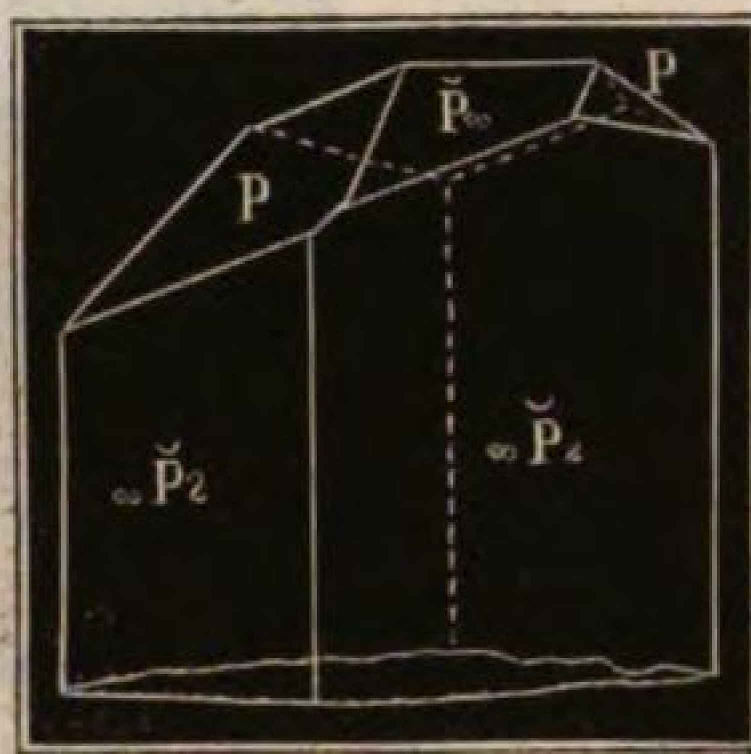


Fig. 182.



Unter den in diesem System vorkommenden Hemiëdrien ist eine wichtig, welche sich gewöhnlich an der schwefelsauren Magnesia zeigt. Fig. 183 zeigt die Combination $\infty P.P$; denkt man sich an dieser die abwechselnden Pyramidenflächen und die Prismaflächen bis zum Verschwinden der andern Pyramidenflächen wachsen, so entsteht Fig. 184, die hemiëdrische Combination $\infty P.\frac{P}{2}$, die gewöhnliche Form der schwefelsauren Magnesia.

Fig. 183.

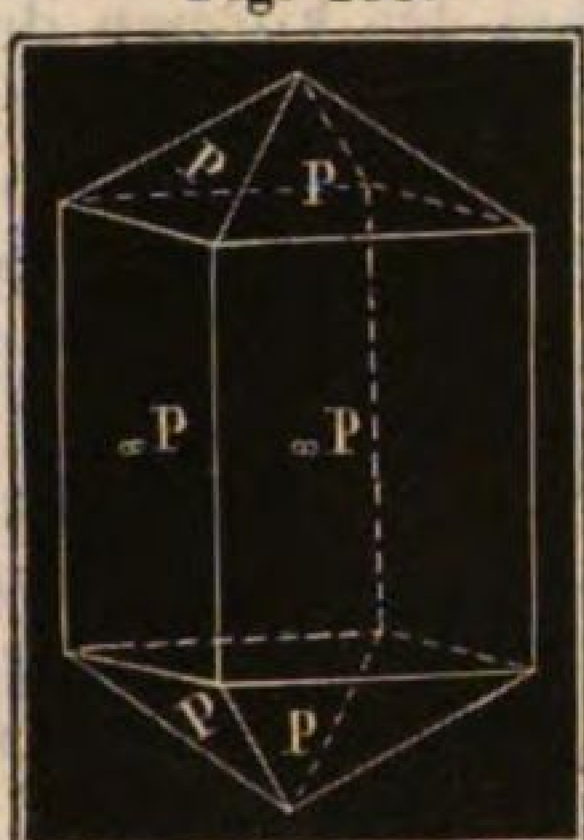
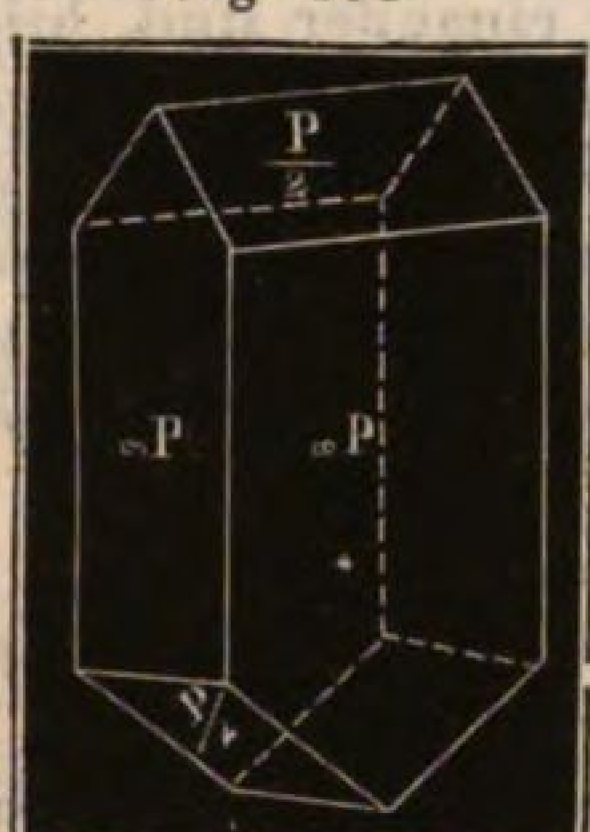


Fig. 184.



Zwillingsbildungen kommen in diesem System hauptsächlich in der Art vor, dass die Zwillings- oder Zusammensetzungsfläche einer Fläche des Prismas ∞P oder des Domas $\breve{P}\infty$ oder des Domas $\bar{P}\infty$ parallel ist. — Fig 185 zeigt die Combination des Arragonits $\infty P.\infty\breve{P}\infty.\breve{P}\infty$; denkt man sich diese Form durch einen Schnitt parallel der Prismafläche vorn links halbirt, und das eine Krystallfragment gegen das andere um 180⁰ gedreht, so entsteht der in Fig. 186 dargestellte, an dem Arragonit häufig vorkommende Zwilling (der einspringende Winkel zwischen den beiden vorderen Flächen $\infty\breve{P}\infty$ ist an diesem Zwilling

Fig. 185.

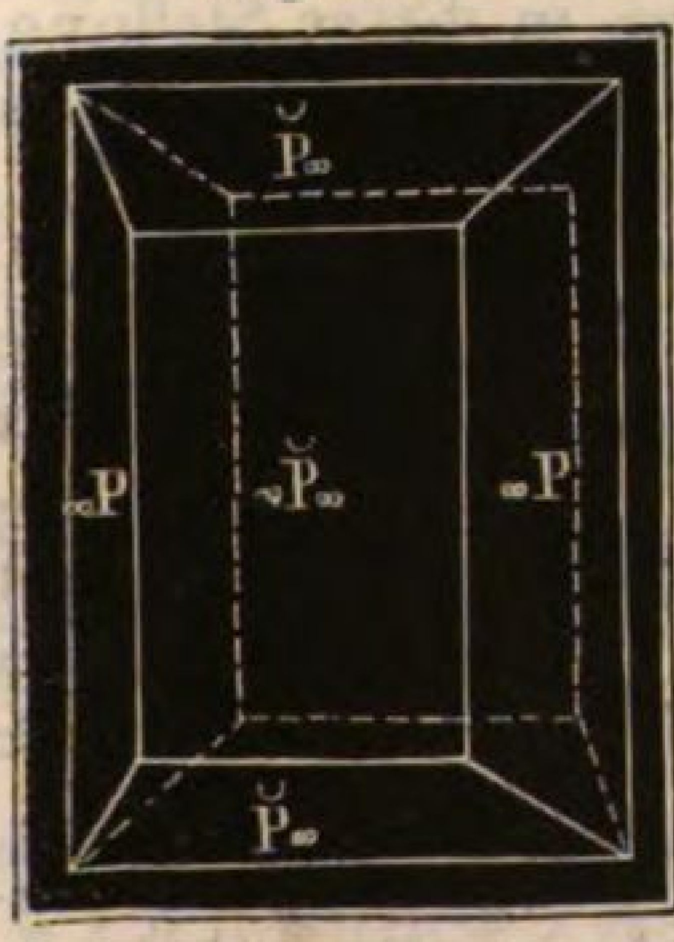
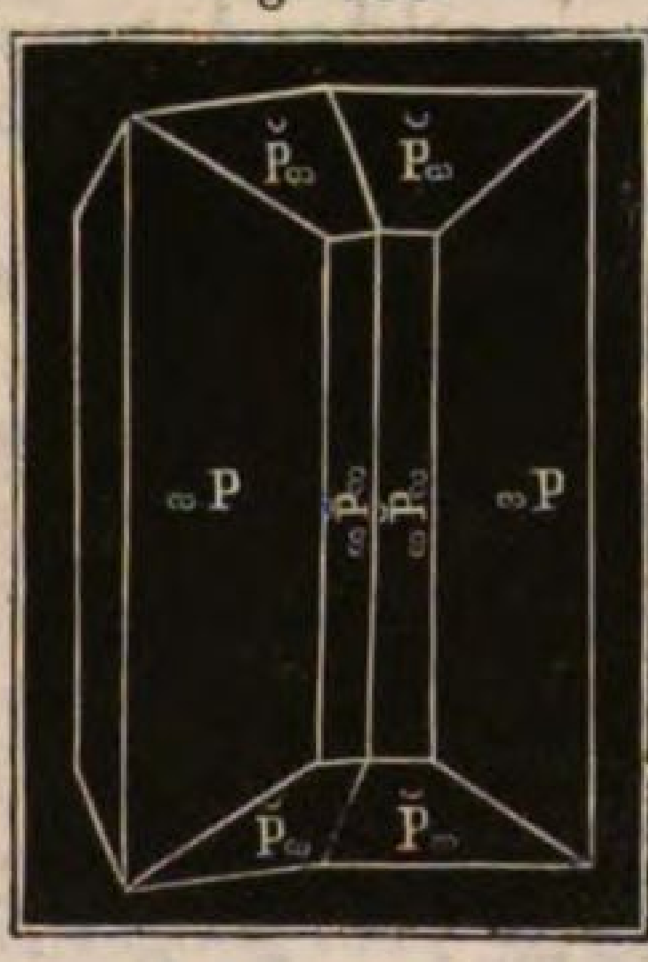


Fig. 186.



häufig durch Vergröfserung der anliegenden Flächen ∞P überwachsen). — Fig. 187 zeigt die Combination des schwefelsauren Kalis $P . \breve{P}\infty . \infty\breve{P}2$; denkt man sich den Krystall parallel der vorn unten liegenden Fläche $\breve{P}\infty$ halbirt und die untere Hälfte gegen die obere um 180⁰ gedreht, so entsteht der in Fig. 188 dargestellte, an dem schwefelsauren Kali häufig vorkommende Zwilling.

Fig. 187.

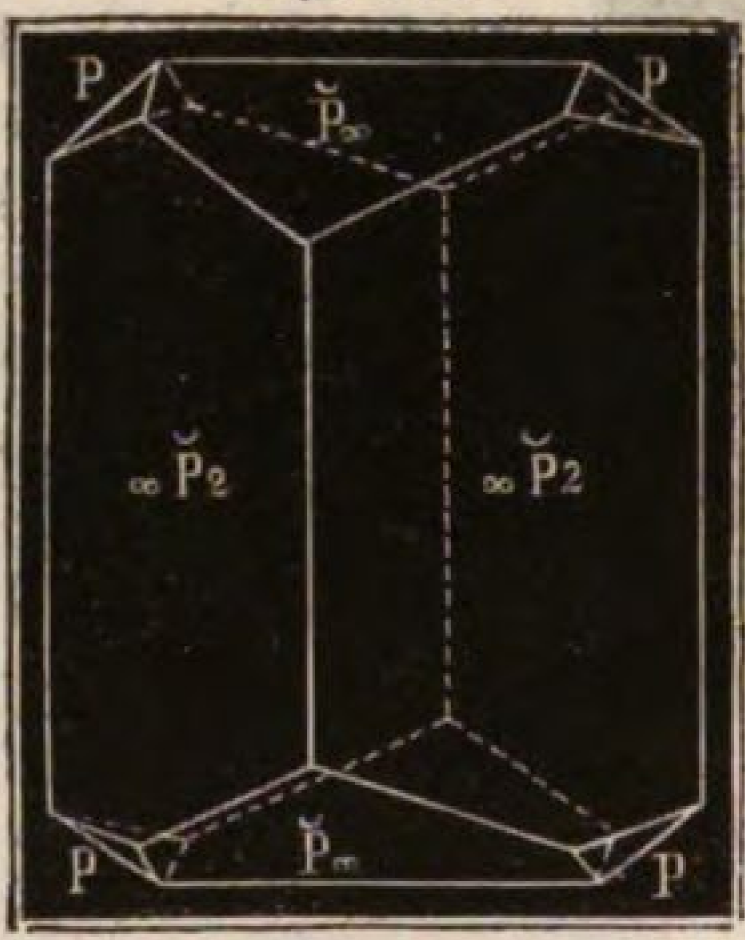
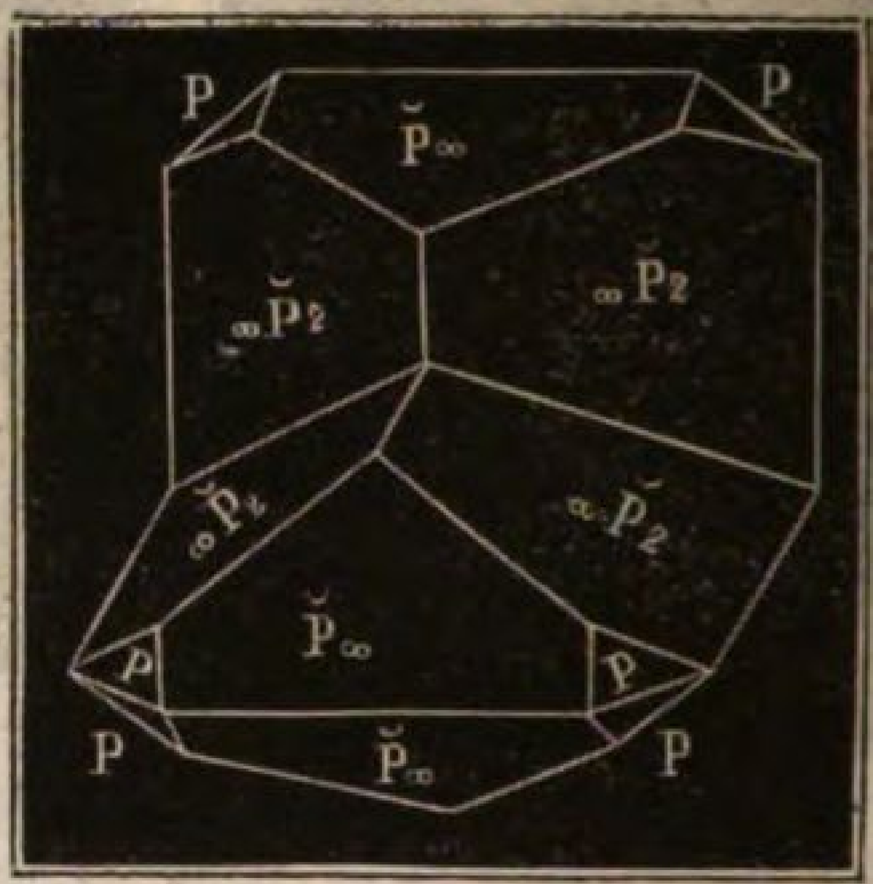


Fig. 188.



Monoklinometrisches System.

Das monoklinometrische System hat, wie das rhombische, drei ungleichartige einzelne Axen, aber während bei dem rhombischen System diese alle rechtwinkelig unter einander sind, bilden bei den Formen des monoklinometrischen Systems zwei Axen einen schiefen Winkel mit einander, und die dritte steht rechtwinkelig auf diesen beiden. Von den beiden Axen, welche schiefwinkelig zu einander stehen, wird die eine, nach welcher die Krystalle gewöhnlich vorzugsweise ausgebildet sind, als Hauptaxe (c) genommen, die andere als Klinodiagonale (b) bezeichnet, die dritte Axe, welche zu den beiden vorhergehenden rechtwinkelig steht, als Orthodiagonale (a). Es möge hier das Axensystem immer so gestellt gedacht werden, dass die beiden Nebenaxen (a und b) in einer horizontalen Ebene liegen, und zwar die Klinodiagonale in der Richtung von links nach rechts, die Orthodiagonale in der Richtung von vorn nach hinten sich erstreckend, und dass die Hauptaxe c von oben etwas rechts nach unten etwas links gerichtet ist. Fig. 189 zeigt ein solches Axensystem in dieser Stellung. Das Gröfsenverhältniss $a:b:c$, wie auch der Winkel L, welchen die Hauptaxe und die Klinodiagonale bilden, ist auch wieder bei den verschiedenen monoklinometrisch krystallisirenden Substanzen verschieden und für jede besonders durch Winkelmessung und Rechnung zu bestimmen; bei dem schwefelsauren Eisenoxydul ist z. B. $a:b:c = 0{,}848:1:1{,}267$, $L = 75^0 40'$, bei dem Feldspath $a:b:c = 1{,}519:1:0{,}844$, $L = 63^0 53'$.

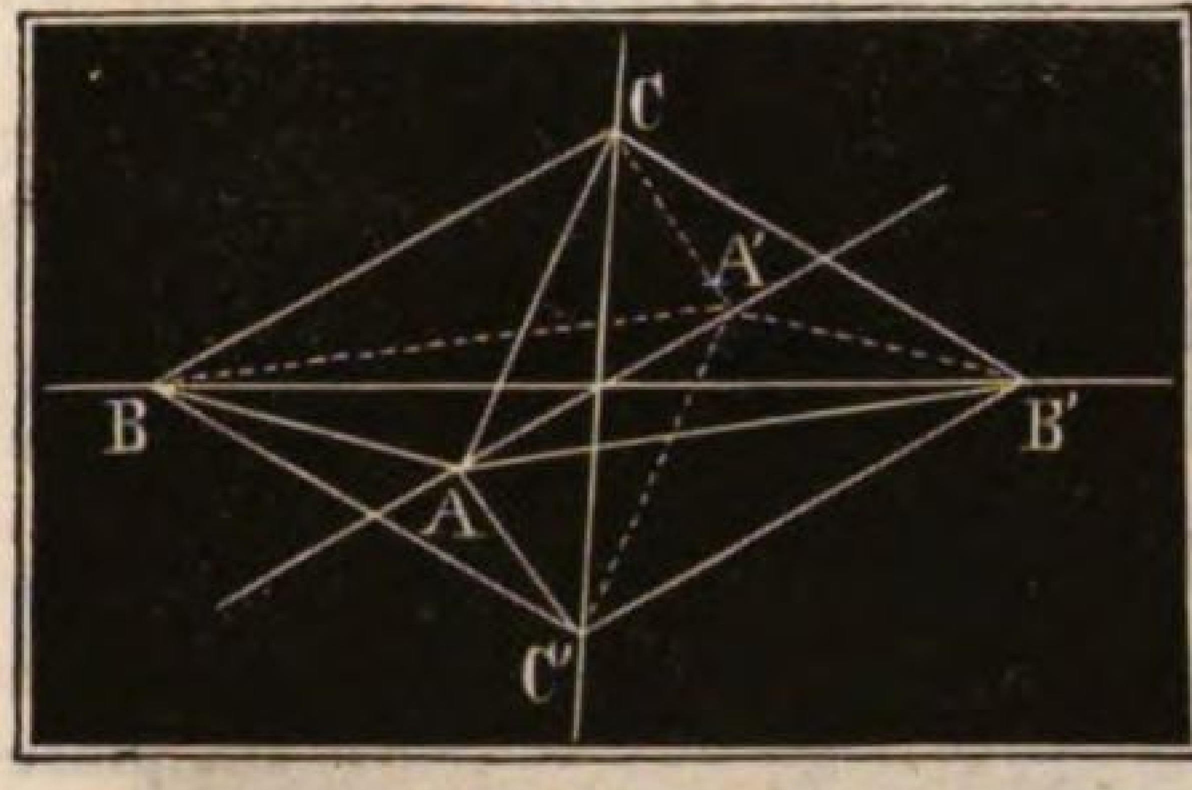
Fig. 189.



Dieses Gröfsenverhältniss $a:b:c$ giebt bei jeder monoklinometrischen Substanz an, wie die Flächen der Grundform die drei Axen schneiden. Als Grundform nimmt man hier an eine monoklinometrische Pyramide (Fig. 190 zeigt eine solche mit den Axen).

Diese ist keineswegs eine einfache Form, sondern hat zweierlei Flächen: vier kleinere ungleichseitig-dreieckige (CAB', $CB'A'$, $C'AB$, $C'BA'$) liegen den spitzen Winkeln des Axensystems gegenüber, vier gröfsere ungleichseitig-dreieckige (CAB, CBA', $C'B'A$, $C'B'A'$) liegen den stumpfern Winkeln des Axensystems gegenüber. Diese zwei Arten von Flächen können ganz unabhängig von einander in Combination auftreten. An jeder vollständigen monoklinometrischen Pyramide sind zwei Endecken (C, C') an den Enden der Hauptaxe, zwei Seitenecken an den Enden der Orthodiagonale (A, A') und zwei andere an denen der Klinodiagonale (B, B'). An jeder vollständigen Pyramide finden sich vier gleichartige Seitenkanten (welche die Basis der Pyramide bilden) zwischen den Seitenecken, und vier gleichartige Endkanten zwischen der Orthodiagonale und der Hauptaxe (AC, $A'C$, AC', $A'C'$); zwischen der Klinodiagonale und der Hauptaxe liegen zweierlei Endkanten: zwei kürzere und schärfere (CB', $C'B$) den spitzen, zwei längere und stumpfere (CB, $C'B'$) den stumpfen Winkeln des Axensystems gegenüber. — Die Flächen der Grundform, $a:b:c$ oder P, sind genauer zu unterscheiden als $+P$, diejenigen, welche den spitzen, und $-P$, diejenigen, welche den stumpfen Winkeln des Axensystems gegenüber liegen.

Fig. 190.



Von der Grundform $a:b:c$ oder $\pm P$ aus lassen sich nun andere Formen ableiten, durch Veränderung der Gröfse der Hauptaxe, Klinodiagonale oder Orthodiagonale, ganz in derselben Weise, wie dies für das rhombische System weitläufiger durchgegangen wurde. Auch die abgekürzte Bezeichnung dieser abgeleiteten Formen ist der dort angegebenen ähnlich: vor P setzt man das Zeichen oder die Zahl, welche angiebt, wie die Hauptaxe, hinter P das Zeichen oder die Zahl, welche angiebt, wie eine Nebenaxe von den Flächen der zu bezeichnenden Form anders geschnitten wird als von den Flächen der Grundform, und zwar schreibt man die ganze Formel in Klammern eingeschlossen, wenn die Veränderung sich auf die Klinodiagonale bezieht, und ohne Klammern, wenn sie auf die Orthodiagonale geht. — Nach dem für das rhombische System Erläuterten wird hier eine kurze Uebersicht der von einer monoklinometrischen Grundform sich ableitenden einfachen Formen genügen.

Flächen, welche die Hauptaxe schneiden und mit den Nebenaxen parallel gehen, heifsen basische Endflächen, oP.

Gleiche Basis wie die Grundform haben stumpfere oder spitzere Pyramiden $a:b:mc$ oder mP (je nachdem $m <$ oder > 1), welche immer zweierlei Flächen haben, die genauer als $+mP$ und $-mP$ zu unterscheiden sind; sodann das schiefe rhombische Prisma: $a:b:\infty c$ oder ∞P.

Eine andere Basis, als die der Grundform, haben die Pyramiden $na:b:mc$ oder mPn und die schiefen rhombischen Prismen $na:b:\infty c$ oder ∞Pn (in welchen die Orthodiagonale vergröfsert ist); sodann die Pyramiden $a:nb:mc$ oder $[mPn]$ und die schiefen rhombischen Prismen $a:nb:\infty c$ oder $[\infty Pn]$ (in welchen die Klinodiagonale vergröfsert ist).

Mit der Klinodiagonale parallel erstrecken sich die Flächen der klino-

diagonalen Domen, $a:\infty b:mc$ oder $[mP\infty]$; als klinodiagonales Doma der Grundform kann man das $a:\infty b:c$ oder $[P\infty]$ besonders bezeichnen.

Mit der Orthodiagonale parallel erstrecken sich die Flächen der orthodiagonalen Domen, $\infty a:b:mc$ oder $mP\infty$, wo auch das orthodiagonale Doma der Grundform $\infty a:b:c$ oder $P\infty$ besonders unterschieden werden kann. Aber die vier Flächen eines orthodiagonalen Domas sind nicht alle gleichartig; die zwei den spitzen Winkeln des Axensystems gegenüberliegenden (sie werden mit $+mP\infty$ bezeichnet) sind verschieden von den zwei den stumpfen Winkeln des Axensystems gegenüberliegenden ($-mP\infty$), und die einen können ohne die anderen auftreten.

Die klinodiagonalen Endflächen, $a:\infty b:\infty c$ oder $[\infty P\infty]$, schneiden die Orthodiagonale und gehen der Klinodiagonale und der Hauptaxe parallel. Die orthodiagonalen Endflächen, $\infty a:b:\infty c$ oder $\infty P\infty$, schneiden die Klinodiagonale und gehen der Orthodiagonale und der Hauptaxe parallel

Die monoklinometrischen Formen haben hinsichtlich ihres Auftretens theilweise Aehnlichkeit mit den rhombischen Formen; die schiefen rhombischen Prismen und die klinodiagonalen Domen treten mit vier gleichartigen Flächen auf, wie die Prismen und Domen des rhombischen Systems. Charakteristisch ist für das monoklinometrische System aber, dass von den Flächen einer Pyramide nur je vier unter sich gleichartig sind und zusammen aufzutreten brauchen, und von den Flächen eines orthodiagonalen Domas nur je zwei.

Unter den monoklinometrischen Combinationen mögen folgende genauer beschrieben werden.

An einem schiefen rhombischen Prisma (wir wollen dies hier immer als ∞P annehmen) bilden die basischen Endflächen schiefe Abstumpfungen der Enden; Fig. 191 zeigt eine solche Combination $\infty P . oP$ mit den Axen. Diese Combination ist häufig so vorherrschend, dass man andere auftretende Formen passend auf sie beziehen kann.

Die Prismakanten, in welchen die Klinodiagonale ausmündet, werden abgestumpft durch die orthodiagonalen Endflächen $\infty P\infty$ (Fig. 192 und 193 zeigen diese Combination, erstere für Zucker, letztere für essigsaures Bleioxyd); die Prismakanten, in welchen die Orthodiagonale ausmündet, durch die klinodiagonalen Endflächen $[\infty P\infty]$ (Fig. 194, essig-

Fig. 191.

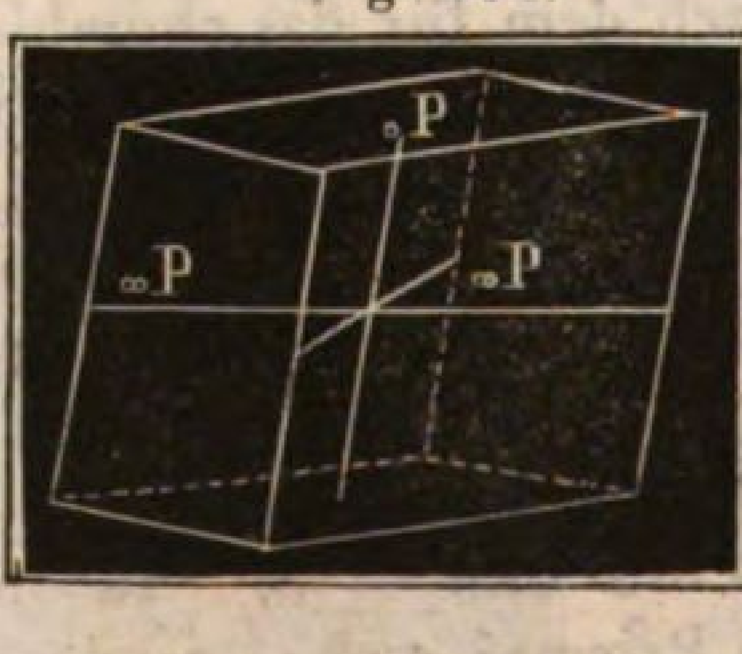


Fig. 192.

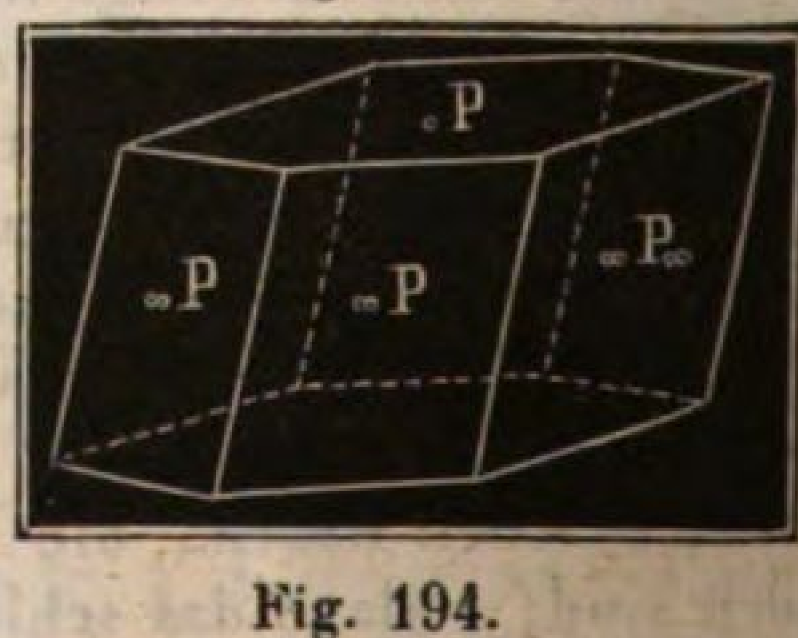


Fig. 193.

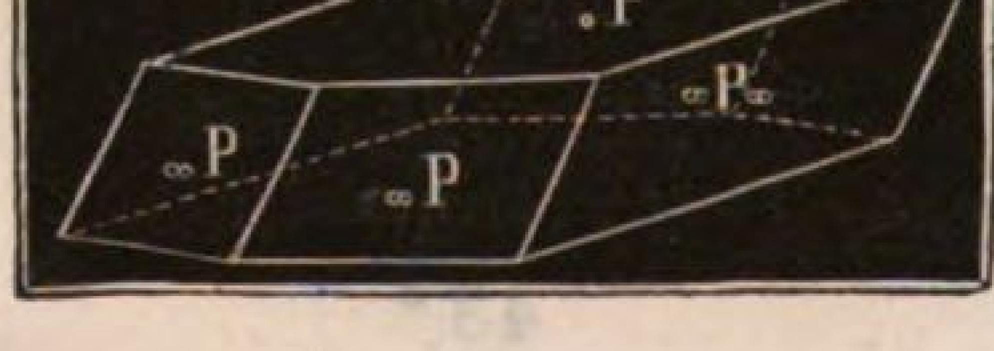
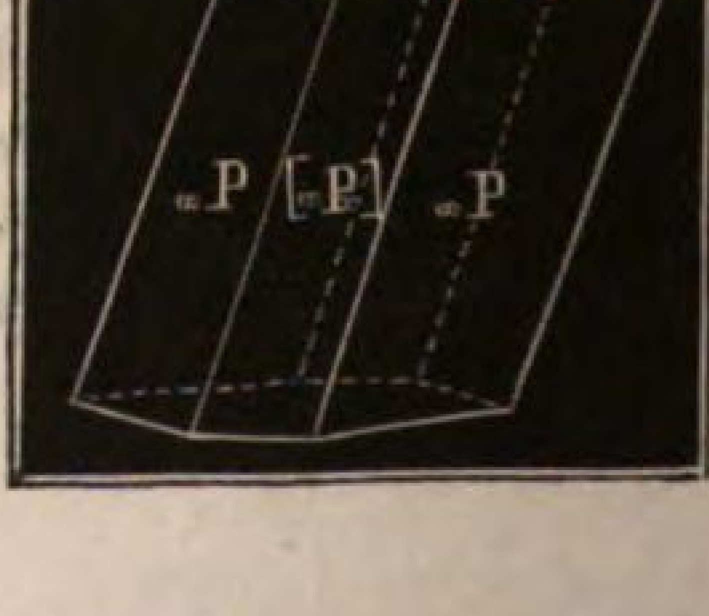


Fig. 194.



saures Natron). — Die Combinationskanten zwischen oP und $\infty P\infty$ sind zweierlei Art: zwei schärfere (oben rechts und unten links) und zwei stumpfere (oben links und unten rechts). Erstere werden abgestumpft durch die + Flächen, letztere durch die — Flächen eines orthodiagonalen Domas (Fig. 195 zeigt erstere Kanten durch $+P\infty$ abgestumpft, wie es am Zucker häufig vorkommt). — Die vier Combinationskanten zwischen oP und $[\infty P\infty]$ sind gleichartig und werden abgestumpft durch ein klinodiagonales Doma (an Fig. 196, einer Form des schwefelsauren Eisenoxyduls, sieht man sie durch $[P\infty]$ abgestumpft).

Fig. 195.

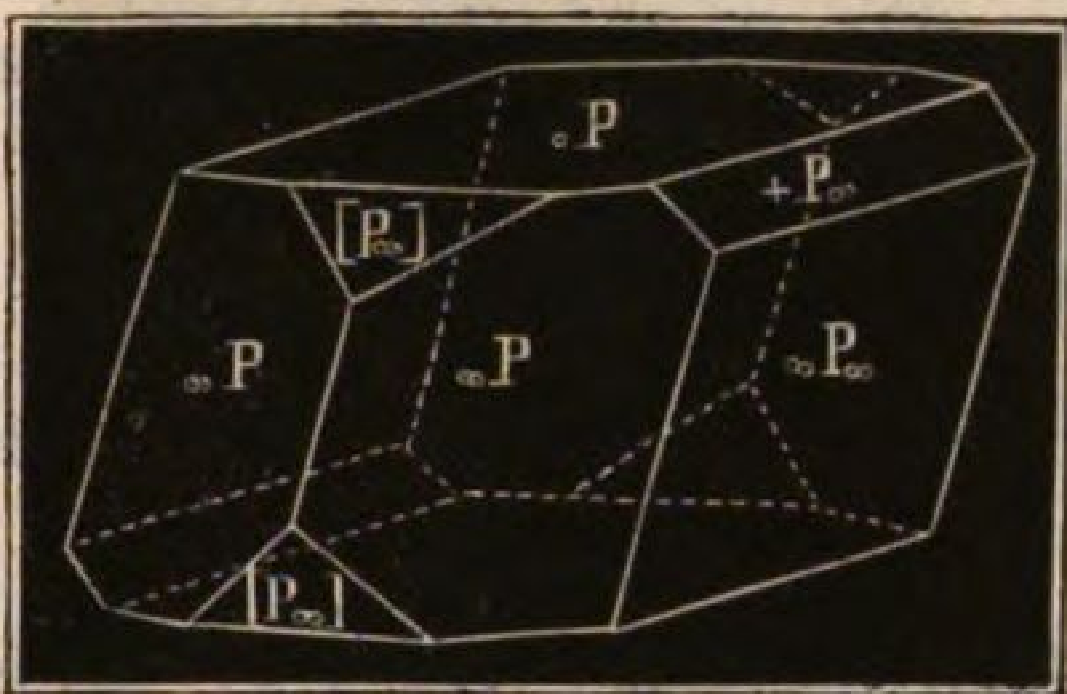
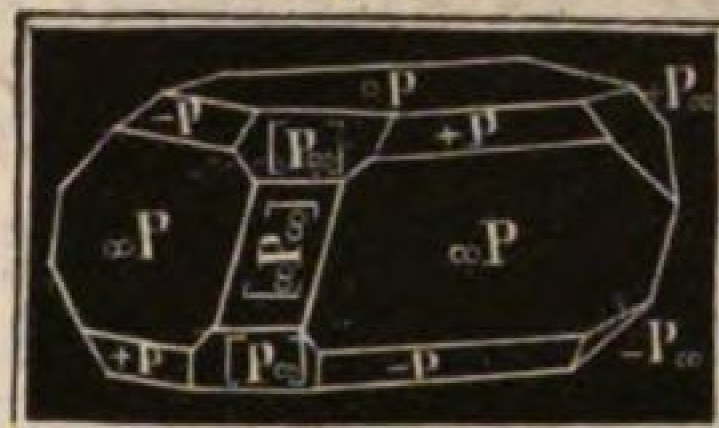


Fig. 196.



Die Combinationskanten zwischen oP und ∞P (Fig. 191) sind zweierlei Art: vier schärfere (zwei oben rechts und zwei unten links) und vier stumpfere (zwei oben links und zwei unten rechts). Erstere werden abgestumpft durch die + Flächen, letztere durch die — Flächen einer Pyramide, welche dieselbe Basis hat wie das Prisma. Fig. 197 zeigt ersteres an der Combination $\infty P \,.\, oP \,.\, +P$ des ameisensauren Kupferoxyds, Fig. 198 letzteres an der Combination $\infty P . oP . -P$ des essigsauren Natrons. Fig. 199 und 200 zeigen diese Combination des

Fig. 198.

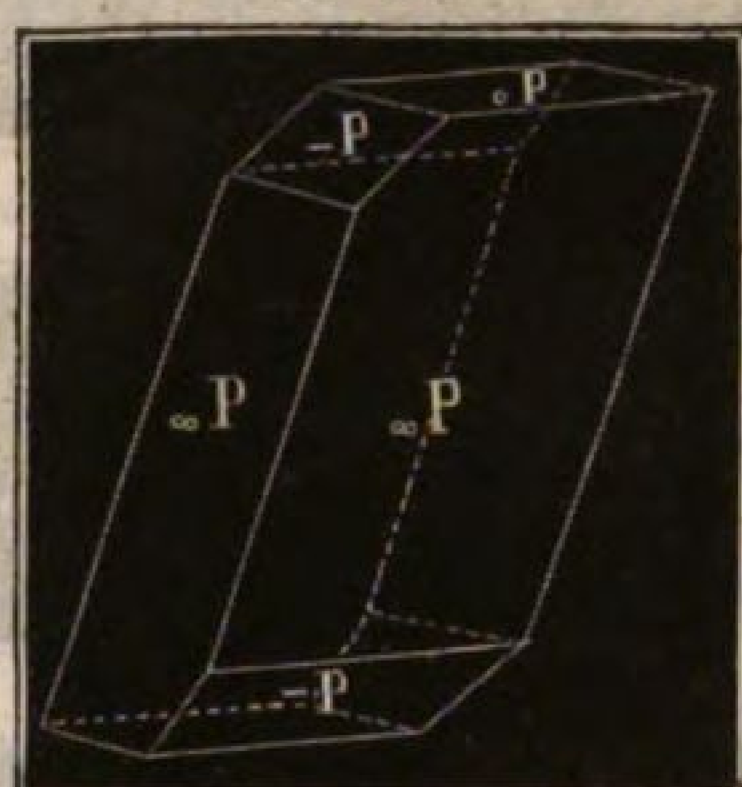


Fig. 197.

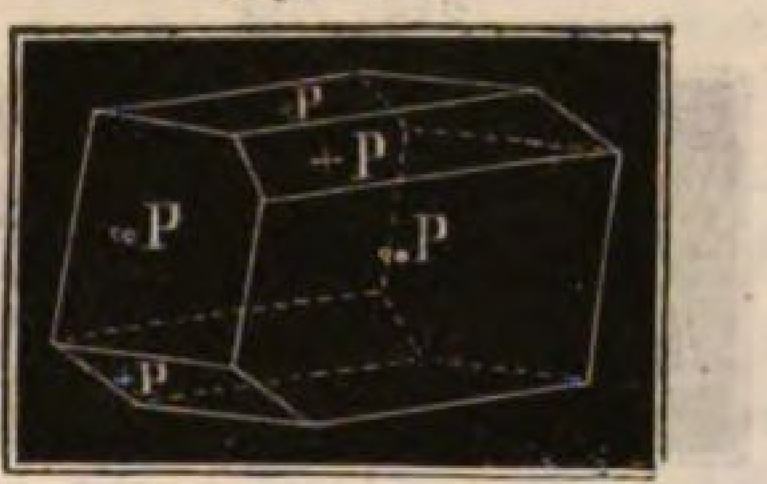


Fig. 200.

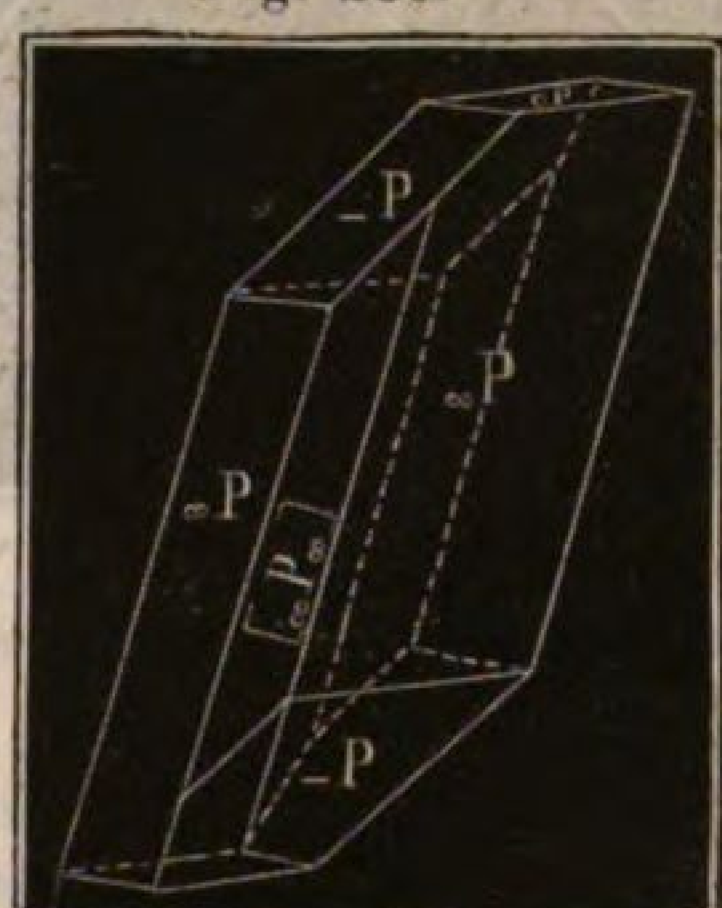
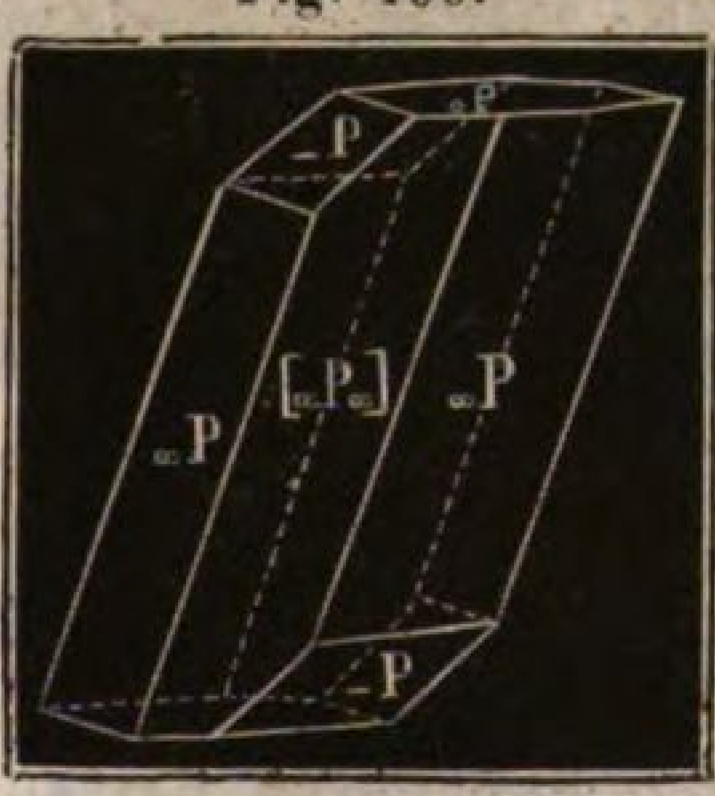


Fig. 199.



letzteren Salzes noch durch die Flächen $[\infty P\infty]$ vermehrt, in verschiedenem Verhältniss des Vorherrschens der Flächen. — Es können auch die + und die — Flächen einer Pyramide zusammen vorkommen, wie in der Fig. 207 dargestellten Form des schwefelsauren Eisenoxyduls, aber es ist dies zufällig; das Auftreten der einen Art von Pyramidenflächen ist von dem der anderen gänzlich unabhängig.

Die Combinationsecken zwischen oP und ∞P (Fig. 191) sind dreierlei Art. Vier gleichartige (oben hinten und vorn, und unten hinten und vorn) werden abgestumpft durch die Flächen eines klinodiagonalen Domas $[mP\infty]$, so z. B. in Fig. 200 ($\infty P.oP.[P\infty]$), einer Form des schwefelsauren Nickeloxydul-Kalis, oder Fig. 195, einer Combination $\infty P.oP.\infty P\infty.+P\infty.[P\infty]$ des Zuckers. — Von den anderen Combinationsecken sind zwei spitzere (oben rechts und unten links), und werden abgestumpft durch die +Flächen, zwei andere (oben links und unten rechts) sind stumpfere, und werden abgestumpft durch die —Flächen eines orthodiagonalen Domas $\pm mP\infty$. Fig. 202 zeigt erstere Abstumpfung durch $+P\infty$, Fig. 203 dieselbe Combination mit den Flächen $[\infty P\infty]$; Fig. 204 letztere Abstumpfung durch $-P\infty$; Fig. 205 beiderlei Arten von Abstumpfung durch $+P\infty$ und $-P\infty$ (alle diese Formen kommen an dem schwefelsauren Eisenoxydul vor). — Das Auftreten von $[P\infty]$ und von $+2P\infty$ an der Combination $\infty P.oP$ zeigt Fig. 206, eine Form der Chinasäure.

Fig. 201.

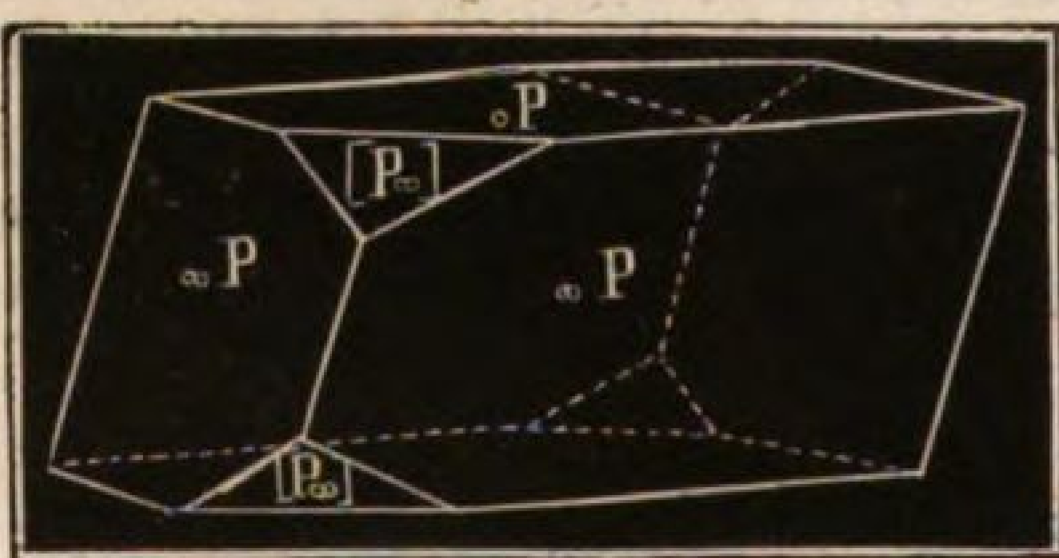


Fig. 202.

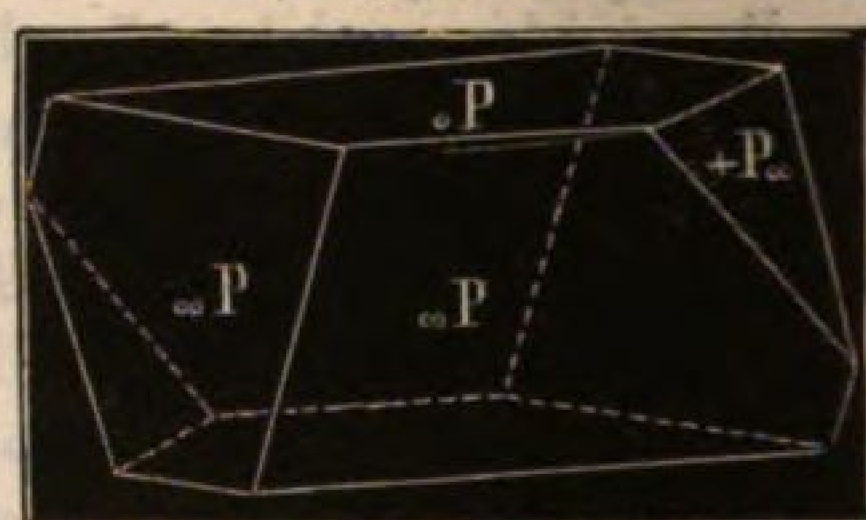


Fig. 203.

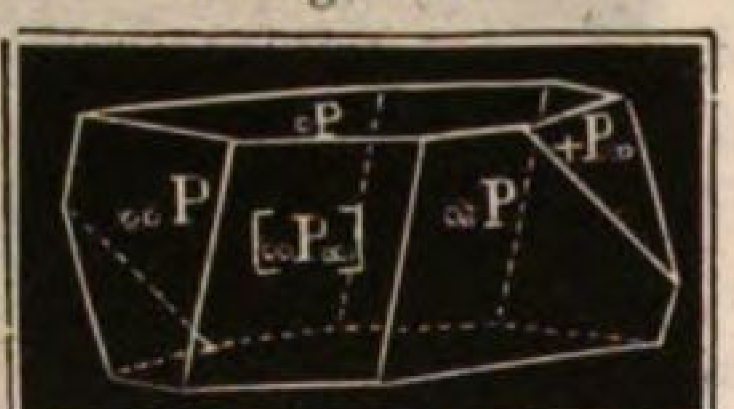


Fig. 204.

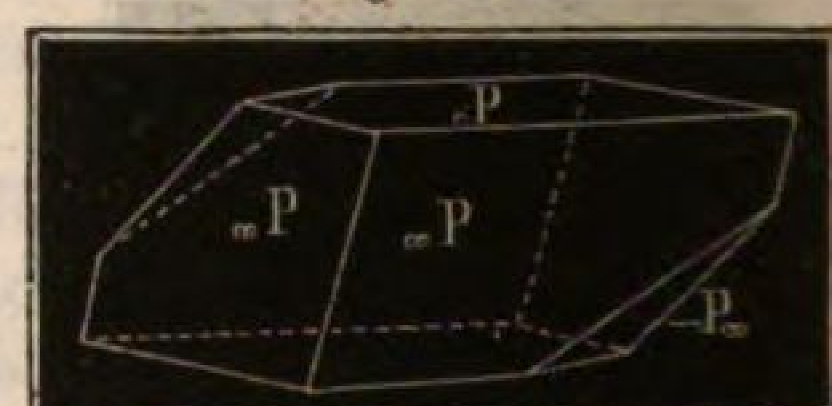


Fig. 205.

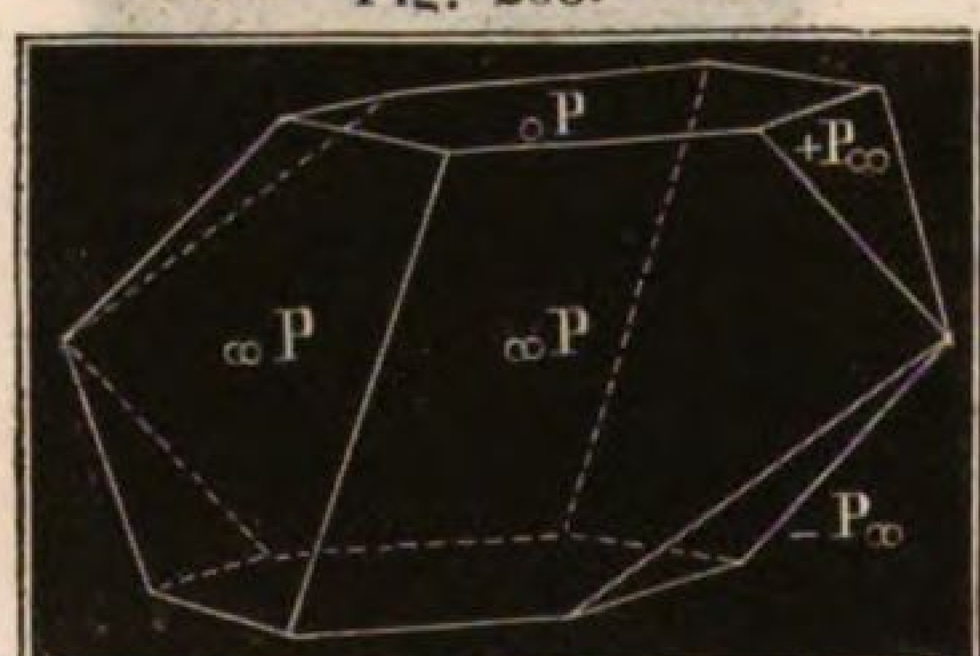
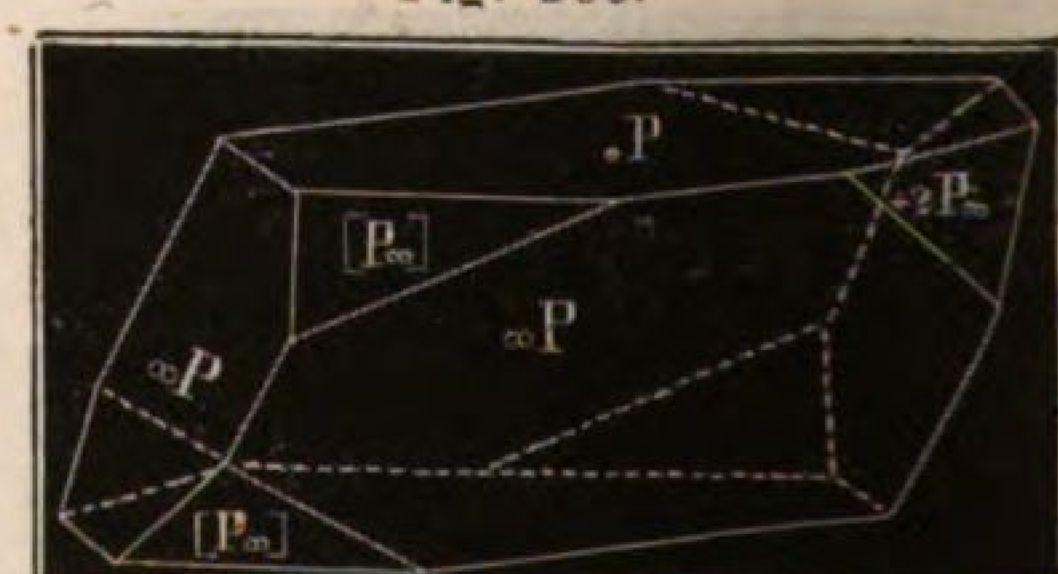
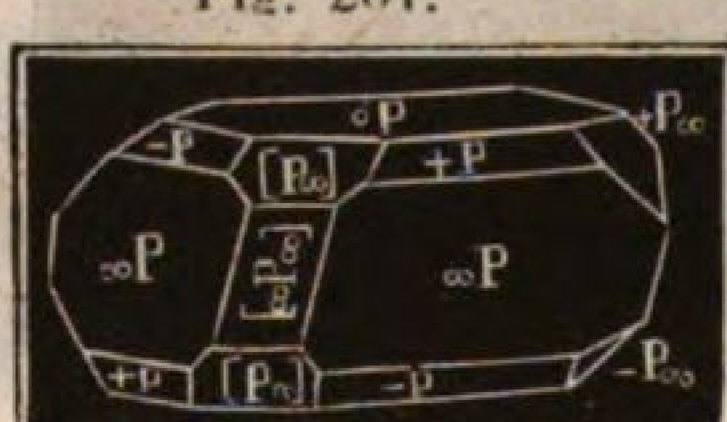


Fig. 206.



An der Grundform P, wenn die + und die —Flächen zusammen auftreten, werden die von der Hauptaxe nach der Orthodiagonale gehenden Endkanten unter Bildung paralleler Combinationskanten abgestumpft durch das klinodiagonale Doma $[P\infty]$, so in Fig. 207

Fig. 207.



(schwefelsaures Eisenoxydul), — die den spitzen Winkeln des Axensystems gegenüberliegenden Endkanten der Grundform zwischen der Hauptaxe und der Klinodiagonale werden unter Bildung paralleler Combinationskanten abgestumpft durch $+P\infty$ (zwei Flächen eines orthodiagonalen Domas), die den stumpfen Winkeln des Axensystems gegenüberliegenden ebenso durch $-P\infty$. Ersteres sieht man in Fig. 208 oder 209 (schwefelsaures

Fig. 208

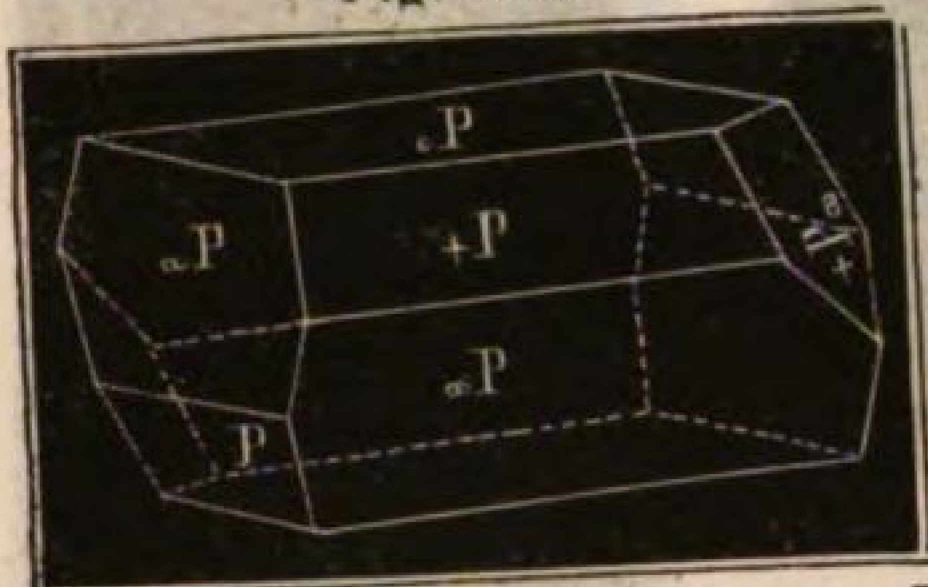
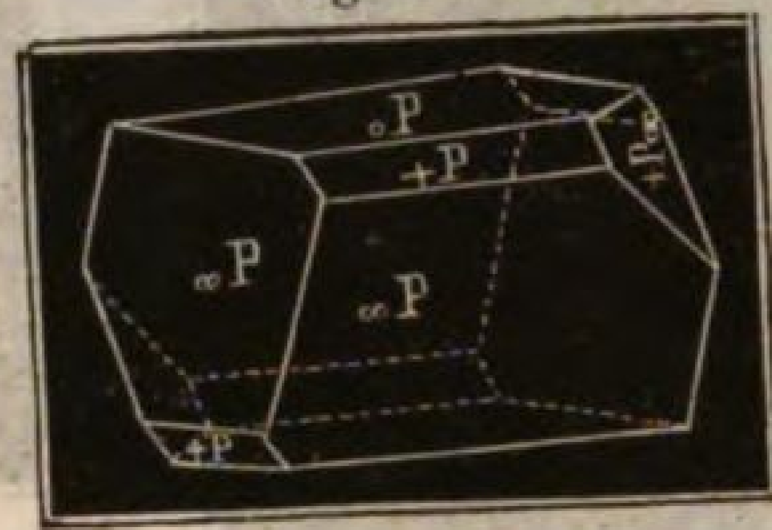


Fig. 209.



Eisenoxydul). Die + oder — Flächen eines schärferen orthodiagonalen Domas (mit gröfserer Hauptaxe) ersetzen diese Endkanten unter Bildung nach den Enden zu convergirender Combinationskanten, die eines stumpferen (mit kleinerer Hauptaxe) unter Bildung nach den Enden zu divergirender. Ersteres sieht man in Fig. 210 (essigsaures Kupferoxyd); die Flächen des hier auftretenden orthodiagonalen Domas sind $+2P\infty$. In Fig. 211 (schwefelsaures Eisenoxydul) ist $-P\infty$ daran kenntlich, dass

Fig. 210.

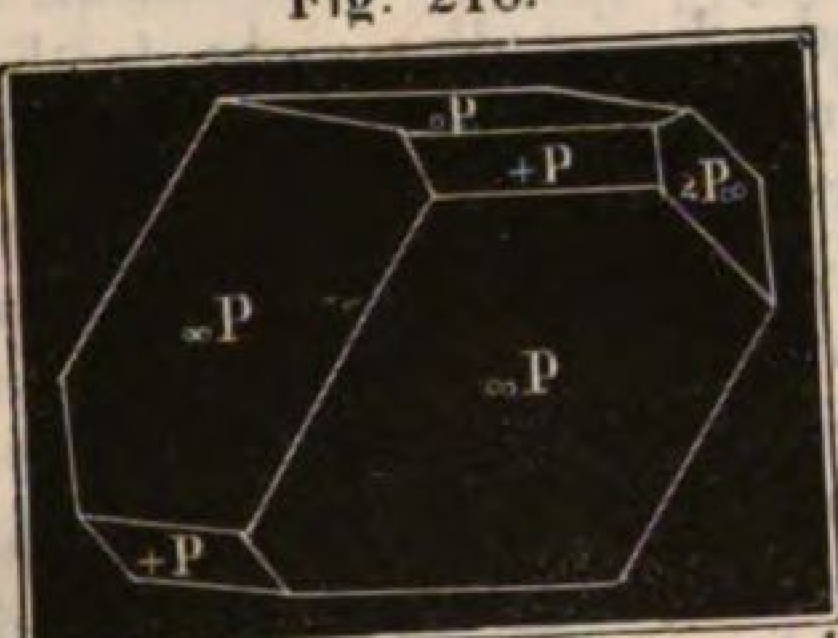
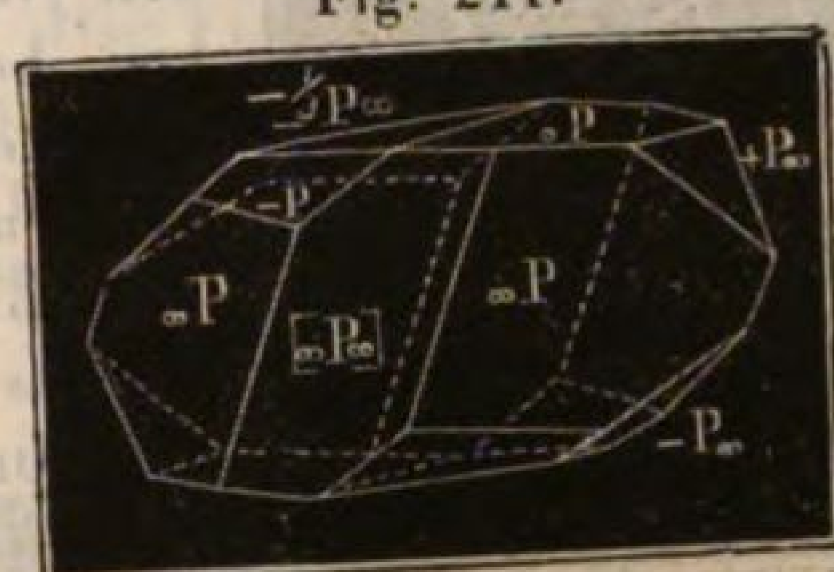


Fig. 211.



es die Endkanten zwischen je zwei Flächen $-P$ mit parallelen Combinationskanten abstumpft; aufserdem kommen hier noch Flächen von dem allgemeinen Zeichen $-mP\infty$ (wo $m < 1$) vor, kenntlich daran, dass sie zwischen zwei $-P$ Flächen liegend mit diesen nach den Enden zu divergirende Combinationskanten bilden; m ist hier $= 1/3$.

Die Kanten eines Prismas ∞P, in welchen die Orthodiagonale ausmündet, werden zugeschärft durch Flächen eines Prismas mit anderer Basis $[\infty Pn]$ (in welchem die Klinodiagonale gröfser ist); die Kanten des Prismas hingegen, in welchen die Klinodiagonale ausmündet, durch Flächen eines Prismas ∞Pn (in welchem die Orthodiagonale gröfser ist). Ein Beispiel für ersteres zeigt Fig. 212, eine Form des schwefelsauren Nickeloxydul-Kalis.

Das Prisma wird an den Enden zugespitzt durch Auftreten der + und der — Flächen einer Pyramide mit gleicher Basis; Fig. 213 zeigt $\infty P . +P . -P . \infty P\infty$ (Ferridcyankalium), Fig. 214 $\infty P . +P . -P . [\infty P\infty]$ (Gyps). Da die zweierlei Flächen P unabhängig von einander sind, so können die einen ganz zurückgedrängt oder gar nicht vorhanden seyn, wo dann die anderen eine schiefe Zuschärfung an den Enden des Prismas bilden.

Fig. 212.

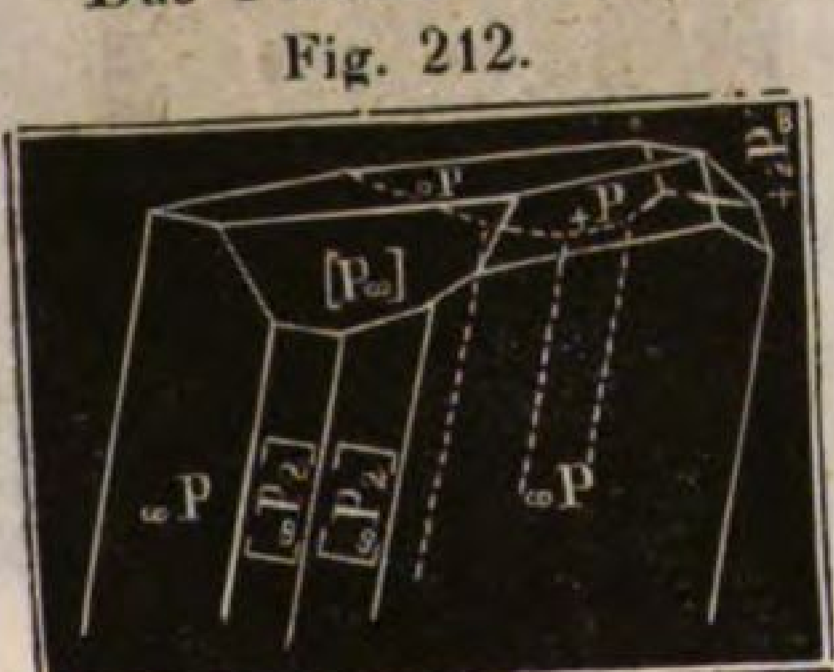


Fig. 215 zeigt $\infty P . - P . [\infty P \infty]$ (Gyps), Fig. 216 $\infty P . + P . [\infty P \infty] . \infty P \infty$ (Augit).

Fig. 213.

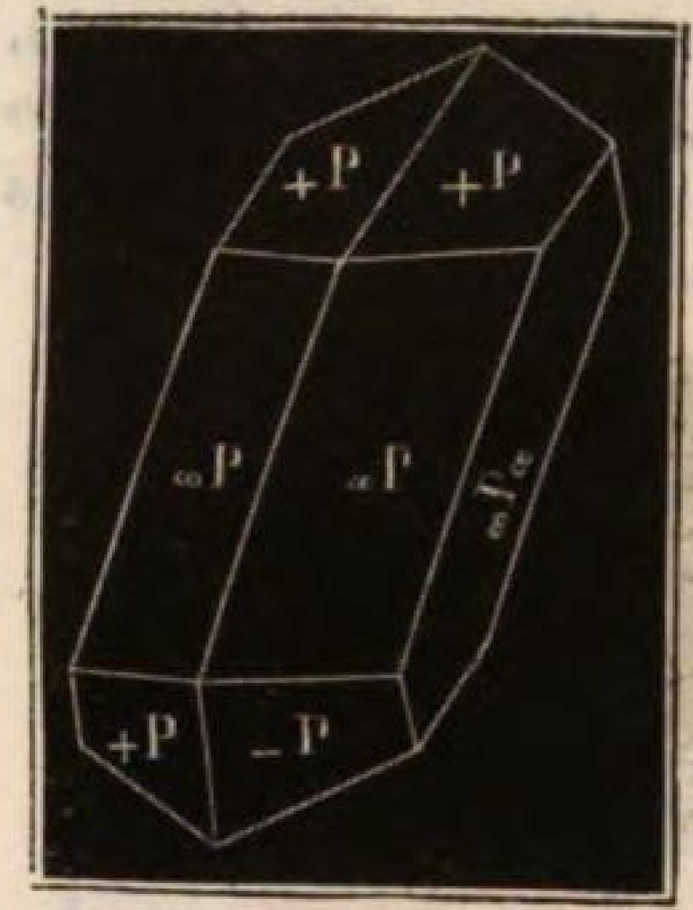


Fig. 214.

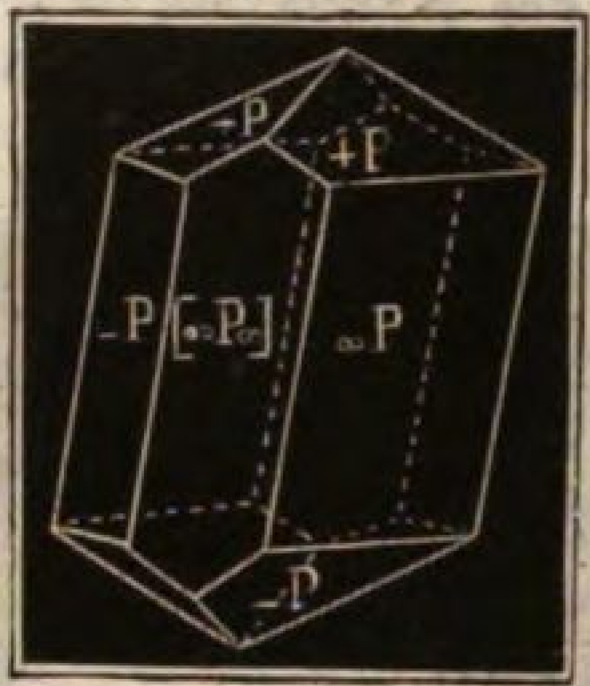


Fig. 215.

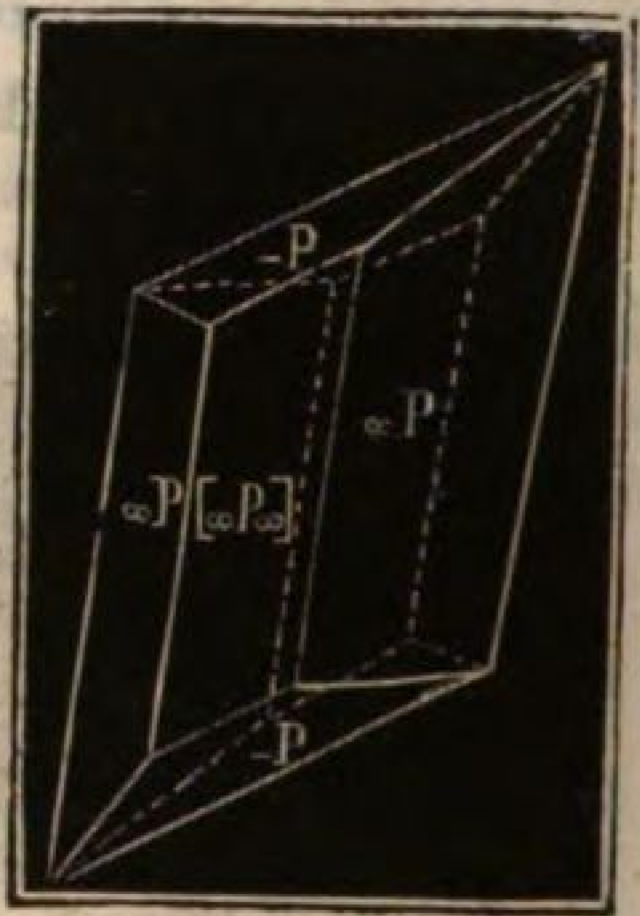
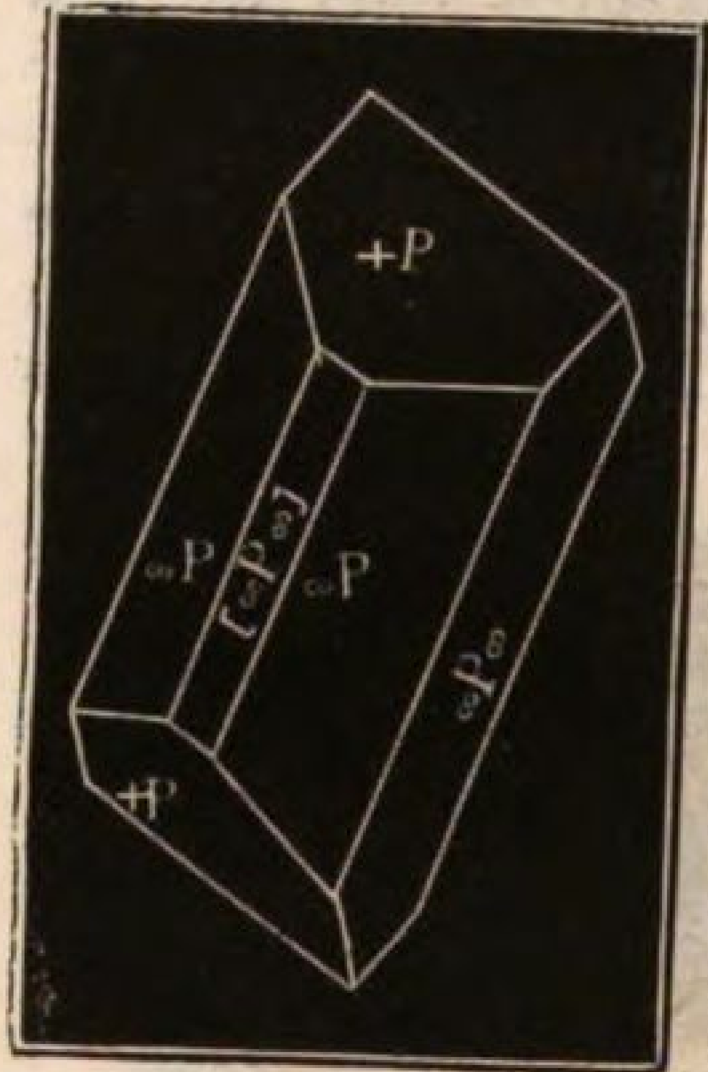


Fig. 216.



In allen diesen Fällen sieht man, wie bei Combination eines Prismas mit Flächen einer Pyramide, wenn beide gleiche Basis haben, Combinationskanten entstehen, welche den Seitenkanten der Pyramide parallel sind, oder, wenn nach der hier gemachten Voraussetzung die beiden Nebenaxen in einer horizontalen Ebene liegen, horizontal sind. Es ist dies nicht der Fall, wenn das Prisma und die Pyramide, von welcher Flächen sich mit ersterem combiniren, verschiedene Basis, oder ein verschiedenes Gröfsenverhältniss der Nebenaxen, haben. Fig. 217 zeigt eine Combination des schwefelsauren Leimzuckers, wo mit dem Prisma ∞P unter anderen auch Pyramidenflächen $+2P2$ combinirt sind; die schiefe Lage der Combinationskanten ist hier sogleich auffallend (die übrigen Theile der Combination bedürfen keiner weiteren Erläuterung).

Auch ein klinodiagonales Doma kann an den Enden eines Prismas Zuschärfung hervorbringen; so $[P\infty]$ an ∞P in der Fig. 218 dargestellten Combination des chlorsauren Baryts.

Fig. 217.

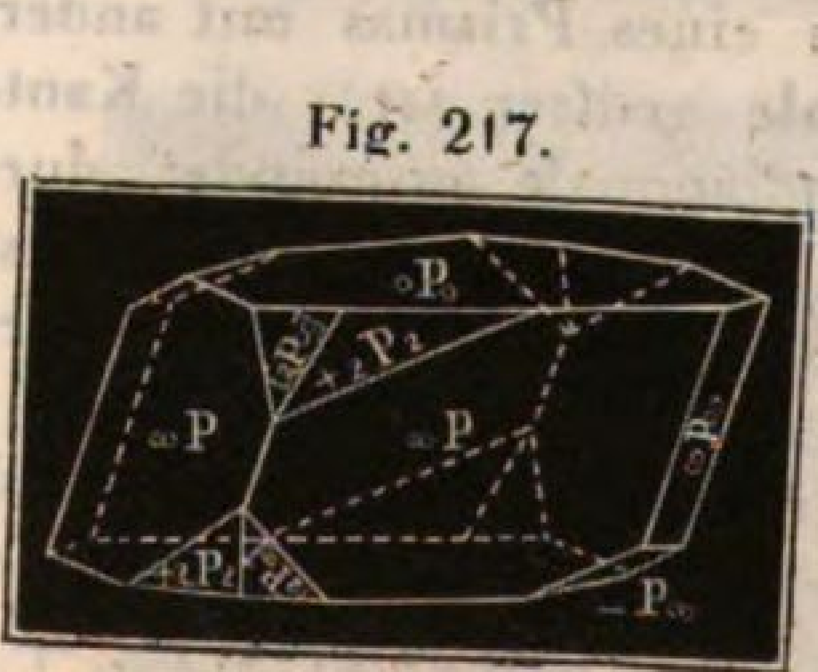
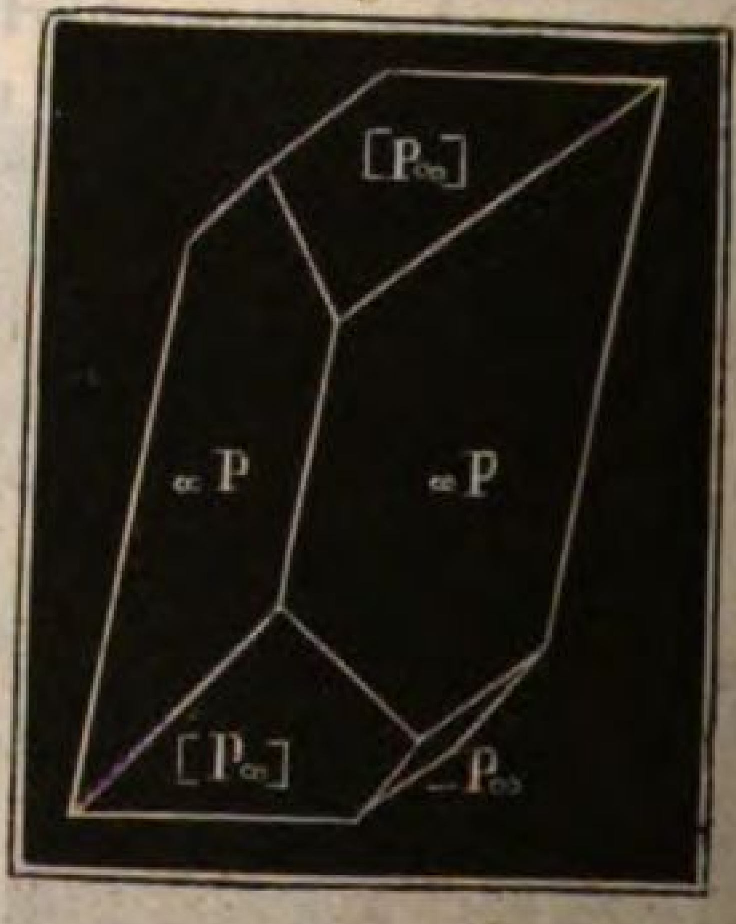


Fig. 218.



Die Formen dieses Systems sind mitunter deshalb nicht leicht zu erkennen, weil manchmal dieselben Flächen sich nach sehr verschiedenen Richtungen hin ausgedehnt zeigen. Fig. 219 und Fig. 220, in ihrem

Fig. 219.

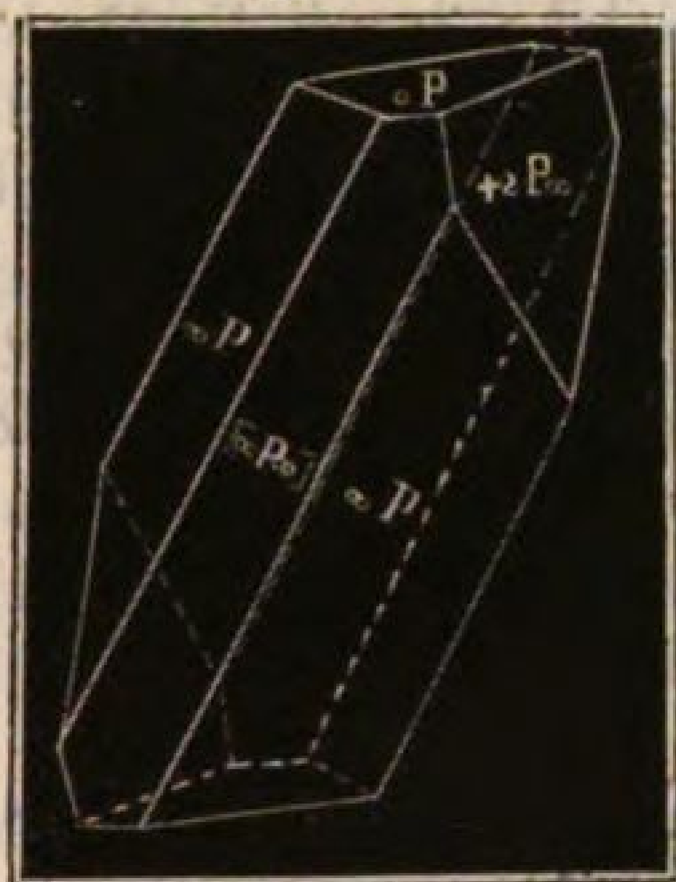
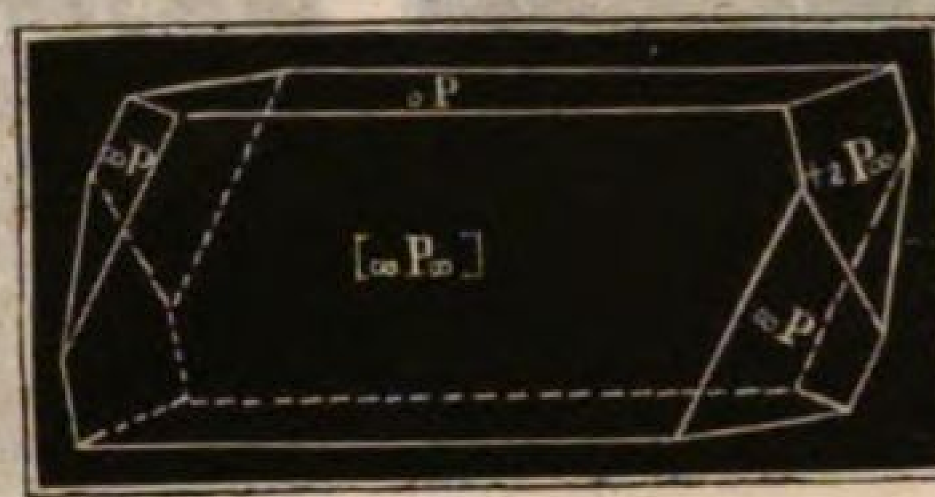


Fig. 220.



Ansehen ungemein verschiedene Formen des Feldspaths, sind dieselbe Combination $\infty P . [\infty P \infty] . 0 P . + 2 P \infty$; in der ersteren Form findet die Ausdehnung vorzugsweise in der Richtung der Hauptaxe, in der letzteren vorzugsweise in der Richtung der Klinodiagonale statt. Auch Verzerrung erschwert häufig das Verständnifs der monoklinometrischen Formen. Die Prismen sind gewöhnlich so verzerrt, wie es Seite 672 für das rhombische System erläutert wurde. Die Fig. 221 dargestellte Combination des schwefelsauren Eisenoxyduls ist z. B. manchmal durch unverhältnissmäfsige Ausdehnung zweier sich paralleler Prismaflächen so verzerrt, wie es Fig. 222 zeigt, und an dem unvollständigen Theile aufgewachsen.

Fig. 221.

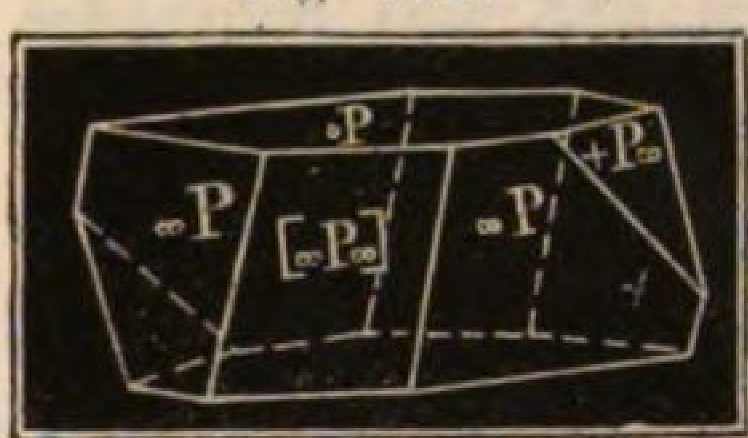
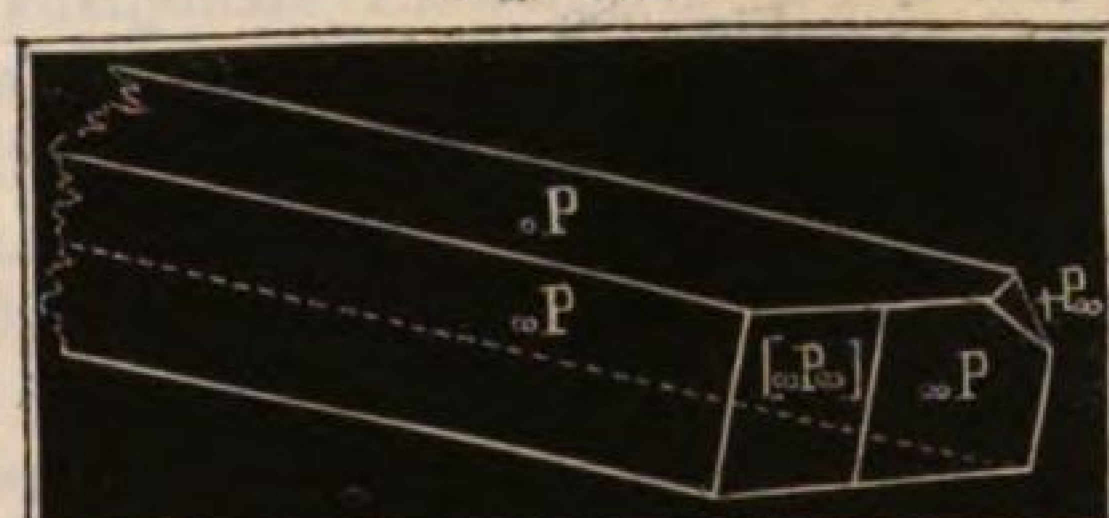


Fig. 222.



Zwillingsbildung findet in diesem System namentlich in der Art statt, dass die Zwillings- oder Zusammensetzungsfläche der Orthodiagonale und einer der schief zu einander geneigten Axen (der Hauptaxe oder der Klinodiagonale) parallel ist. Denkt man sich die Formen Fig. 223 (Gyps), Fig. 225 (Ferridcyankalium), Fig. 227 (Augit) durch eine Ebene halbirt, welche durch die Hauptaxe und die Orthodiagonale hindurchgeht, und die eine Hälfte gegen die andere um 180° gedreht, so entstehen Berührungszwillinge, Fig. 224 (Gyps), Fig. 226 (Ferridcyankalium), Fig. 228 (Au-

Fig. 223.

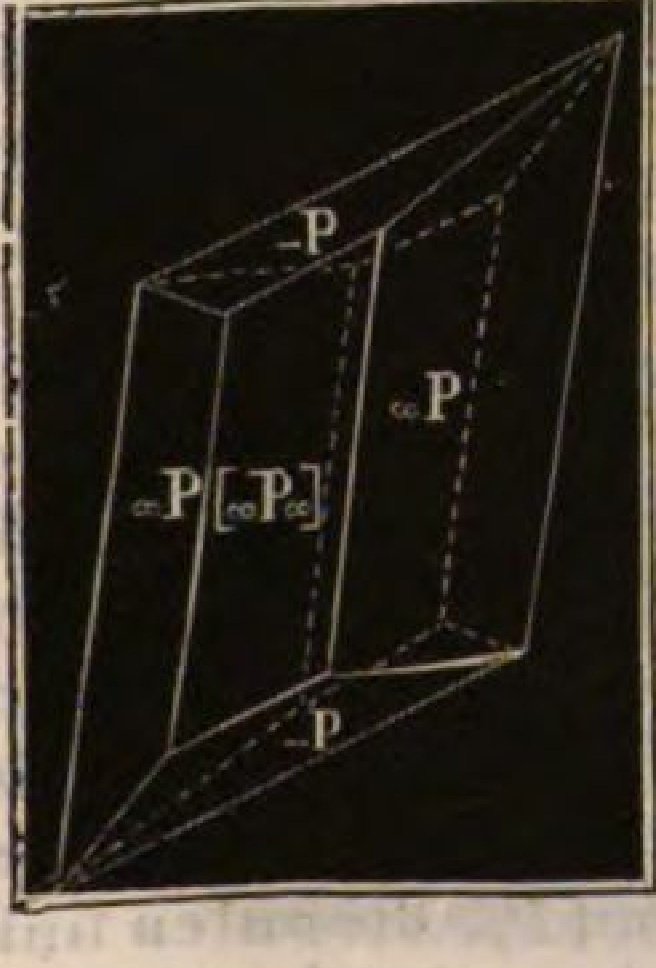


Fig. 224.

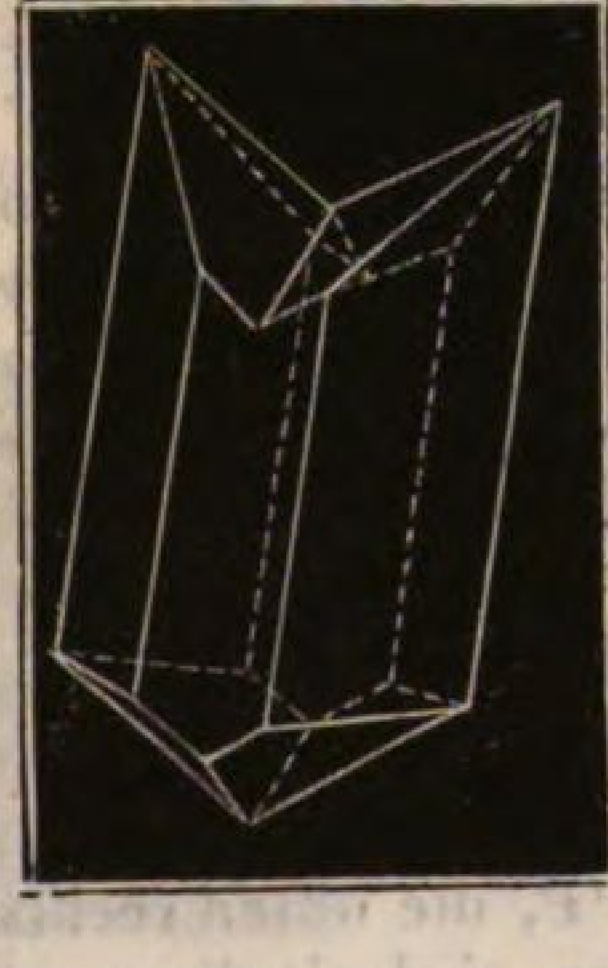


Fig. 225.

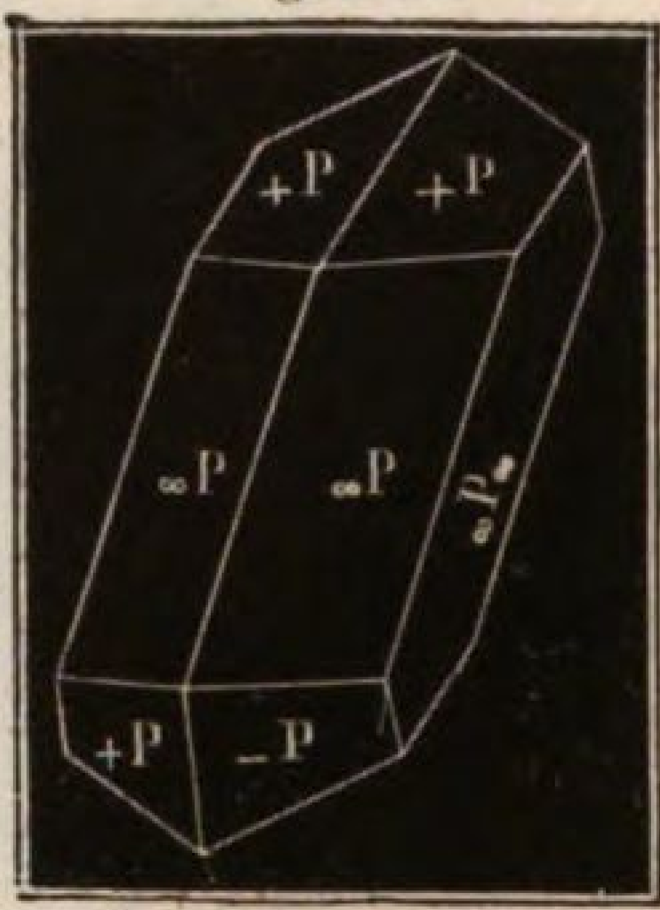
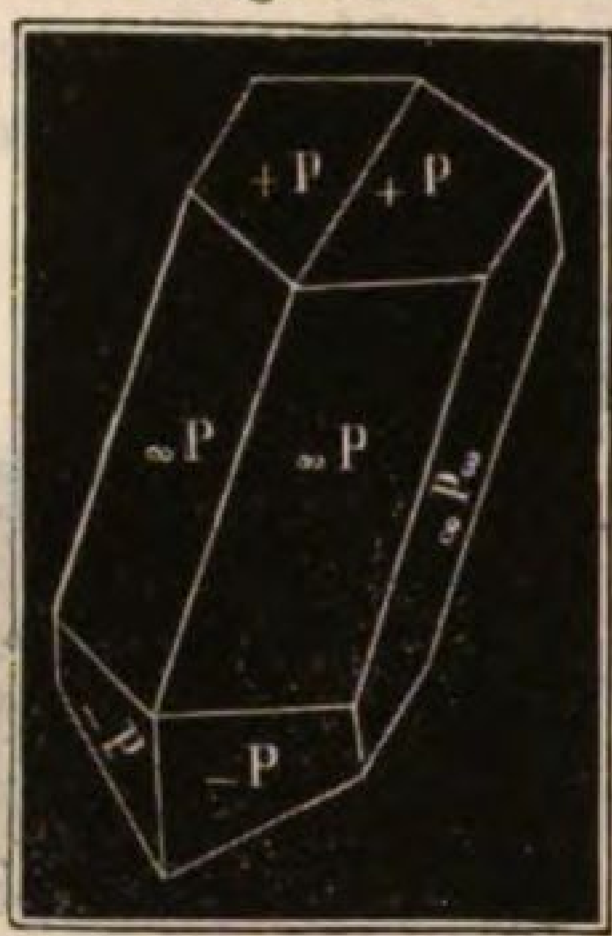


Fig. 226.



git), wie sie bei diesen Substanzen häufig vorkommen. Denkt man sich Fig. 229 durch eine Ebene halbirt, welche durch die Orthodiagonale und die Klinodiagonale hindurchgeht, und die eine Hälfte gleichfalls gegen die andere um 180° gedreht, so entsteht ein Zwilling wie Fig. 230, welcher sich an essigsaurem Kupferoxyd findet.

Fig. 227.

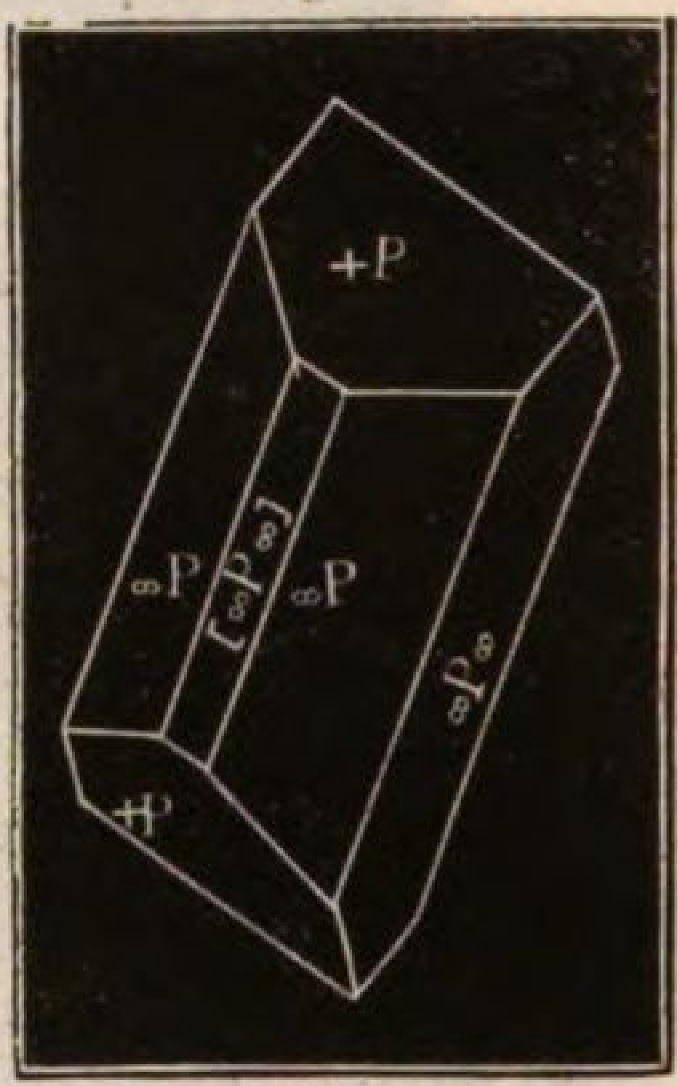


Fig. 228.

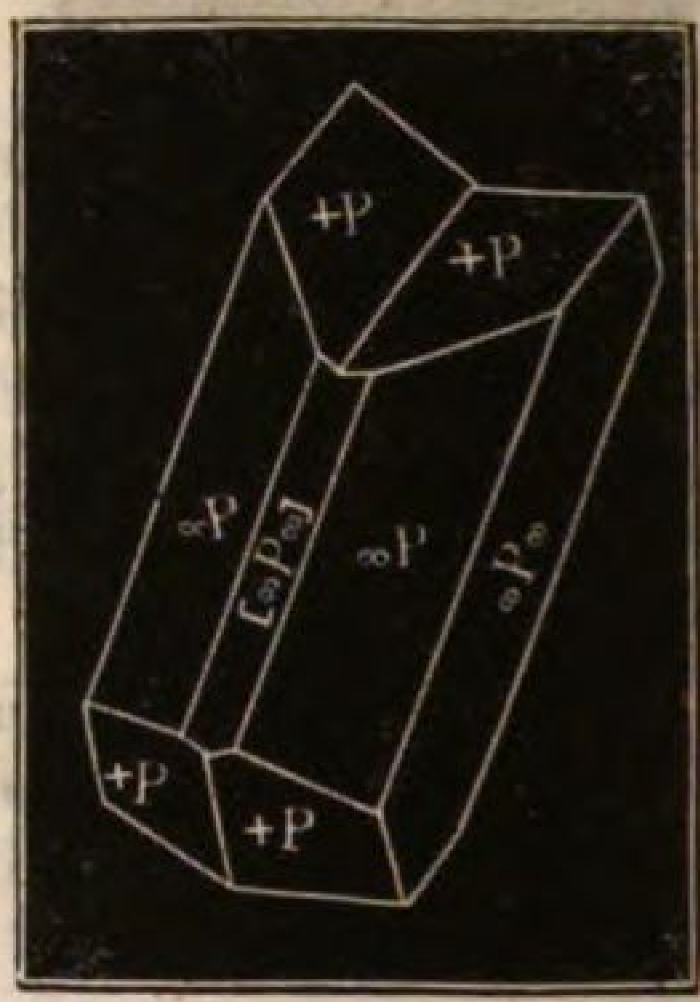


Fig. 229.

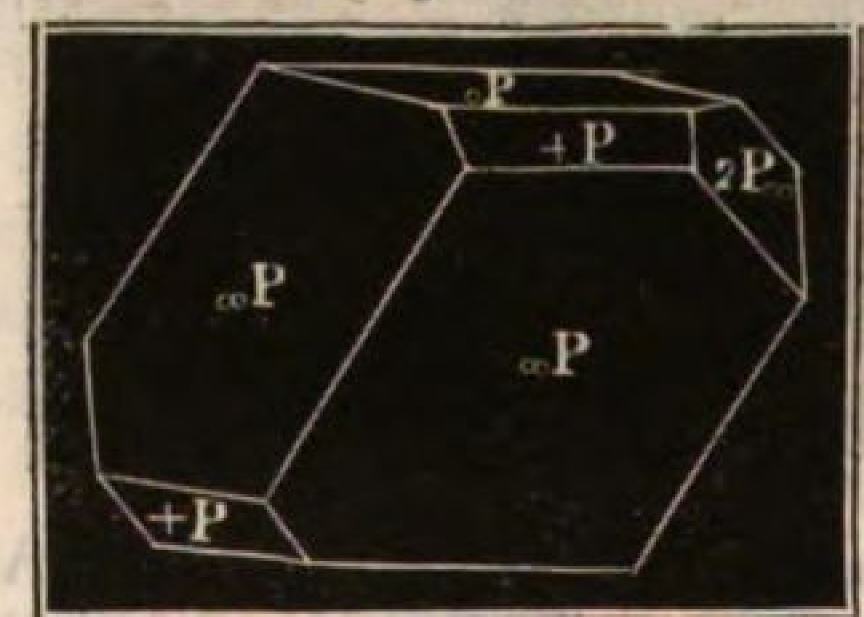
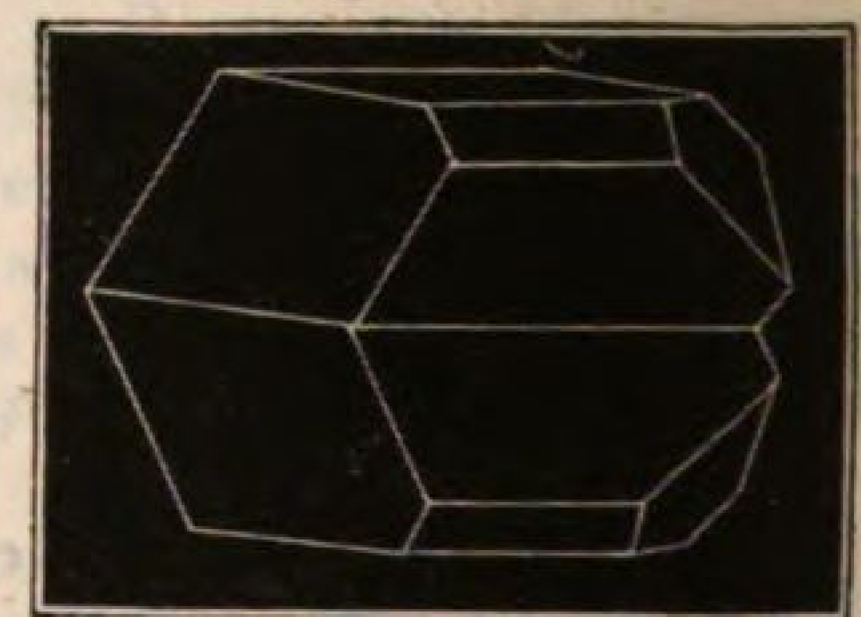


Fig. 230.



Triklinometrisches System.

Die Formen dieses Systems haben drei Axen, welche sämmtlich ungleichartig sind und nur schiefe Winkel mit einander bilden. Die Axe, nach welcher die Krystalle einer Substanz gewöhnlich säulenförmig ausgebildet sind, wird als Hauptaxe, die beiden anderen Axen werden als Makrodiagonale und Brachydiagonale bezeichnet.

Eine Grundform, deren Flächen die Brachydiagonale, die Makrodiagonale und die Hauptaxe in dem Verhältniss $a : b : c$ schneiden, hat viererlei Flächen; nur je zwei sich parallele der acht Flächen dieser Grundform sind unter sich gleichartig. Man stellt die Grundform bald so, dass die Makrodiagonale, bald so, dass die Brachydiagonale nach dem Beobachter zu gerichtet ist; für dieselbe Substanz muss natürlich eine einmal angenommene Stellung immer beibehalten werden. Von den vier vorderen Flächen der Grundform P bezeichnet man die oben rechts mit P', die oben links mit $'P$, die unten rechts mit $P_,$, die unten links mit $_,P$; jede der hinteren Flächen wird wie die parallele vordere bezeichnet.

Es zeigen sich noch Flächen von anderen Pyramiden mit gleicher Basis wie die Grundform, mP im Allgemeinen, und von anderen Pyramiden mit verschiedener Basis, $m\bar{P}n$ und $m\breve{P}n$ im Allgemeinen (diese hier angewandte Bezeichnung entspricht ganz der für das rhombische System erläuterten). Alle diese Pyramiden haben viererlei Flächen; jedes Flächenpaar ist bezüglich seines Auftretens ganz unabhängig von den übrigen an derselben Pyramide vorkommenden; die Unterscheidung der verschiedenen Flächenpaare an einer und derselben Pyramide geschieht ganz so, wie es für die Grundform angegeben wurde.

Es kommen vor Flächen eines Prismas mit gleicher Basis wie die der Grundform, ∞P, und von Prismen mit verschiedener Basis, $\infty\bar{P}n$ und $\infty\breve{P}n$; von den vier Flächen aller dieser Prismen sind immer nur die zwei sich parallelen gleichartig. An ∞P unterscheidet man (für eine einmal angenommene Stellung) die vordere Fläche links und die hintere parallele als $\infty,'P$, die beiden anderen als $\infty P,'$; in ähnlicher Weise bezeichnet man die beiden an irgend einem anderen Prisma vorkommenden Flächenpaare.

Auch an den einer Nebenaxe parallelen Domen, allgemein $m\bar{P}\infty$ oder $m\breve{P}\infty$, sind immer nur je zwei sich gegenüberliegende Flächen gleichartig; treten diese für eine einmal angenommene Stellung eines Krystalls vorn oben und hinten unten auf, so bezeichnet man sie mit $m'\bar{P}'\infty$ oder $m'\breve{P}'\infty$, vorn unten und hinten oben mit $m,\bar{P},\infty$ oder $m,\breve{P},\infty$, oben rechts und unten links mit $m,\bar{P}'\infty$ oder $m,\breve{P}'\infty$, oben links und unten rechts mit $m'\bar{P},\infty$ oder $m'\breve{P},\infty$.

Endlich kommen noch basische Endflächen oP, makrodiagonale Endflächen $\infty\bar{P}\infty$ und brachydiagonale Endflächen $\infty\breve{P}\infty$ vor; alle schneiden eine Axe und gehen den zwei anderen parallel, gerade so wie die Endflächen von derselben Benennung, deren bei dem rhombischen System erwähnt wurde.

Alle Combinationen in diesem System sind also aus einzelnen Flächenpaaren zusammengesetzt; für jede Fläche findet sich immer nur eine einzige gleichartige, die parallele. Je zwei parallele Flächen lassen sich in sehr verschiedener Weise deuten, als Endflächen oder als parallele Flächen eines Prismas oder einer Pyramide. Finden sich, wie dies häufig der Fall ist, drei Flächenpaare an einem triklinometrischen Krystall vorherrschend (Fig. 231), so kann man das eine (z. B. die obere und die untere Fläche) als oP, die anderen als $\infty,'P$ und $\infty P,'$ oder auch als $\infty\bar{P}\infty$ und $\infty\breve{P}\infty$ deuten. Fig. 232 zeigt eine etwas complicirtere Form des schwefelsauren Kupferoxyds, und in welcher Weise man die an dieser Verbindung am häufigsten vorkommenden Flächen bezeichnet.

Fig. 231.

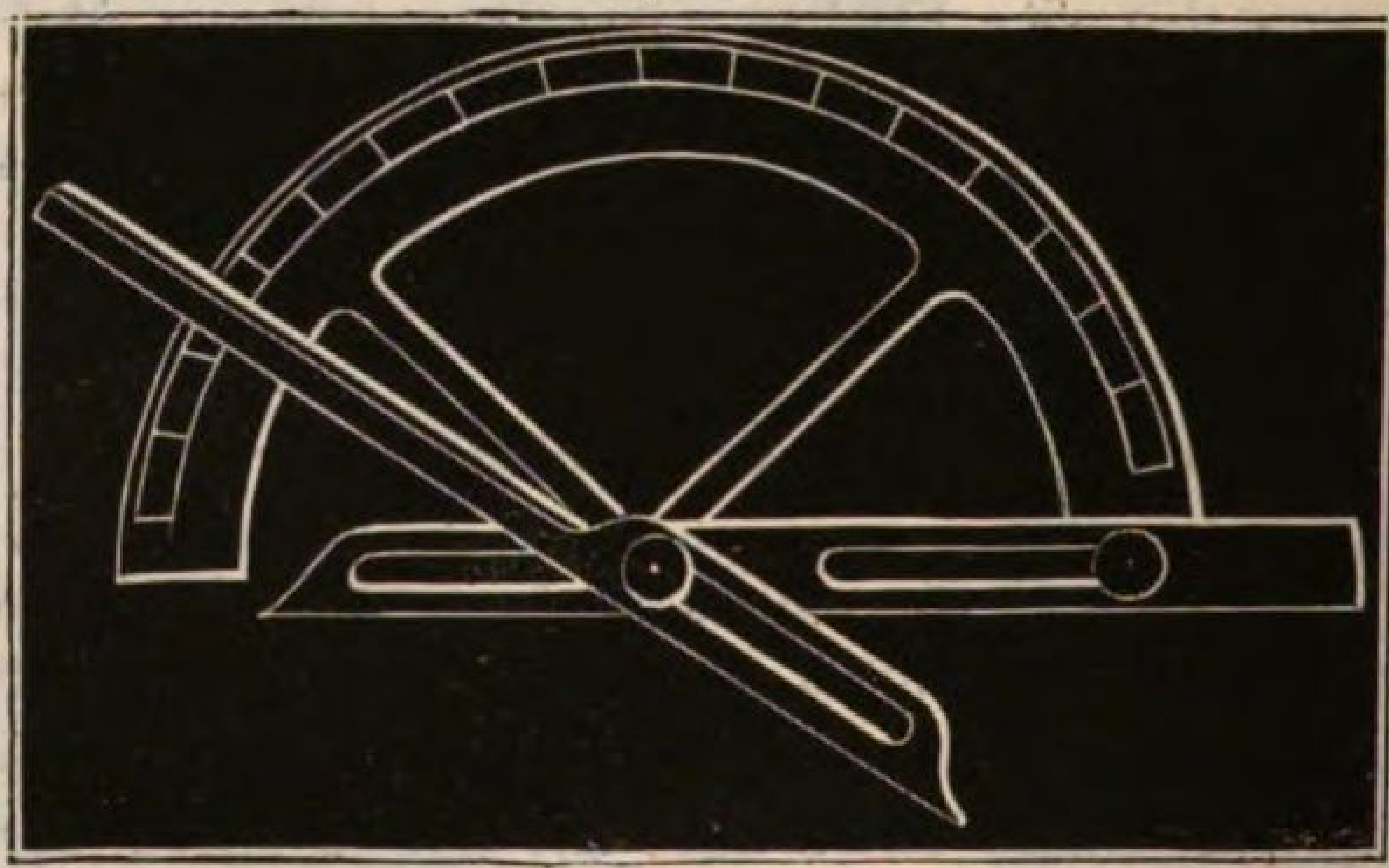


Fig. 232.



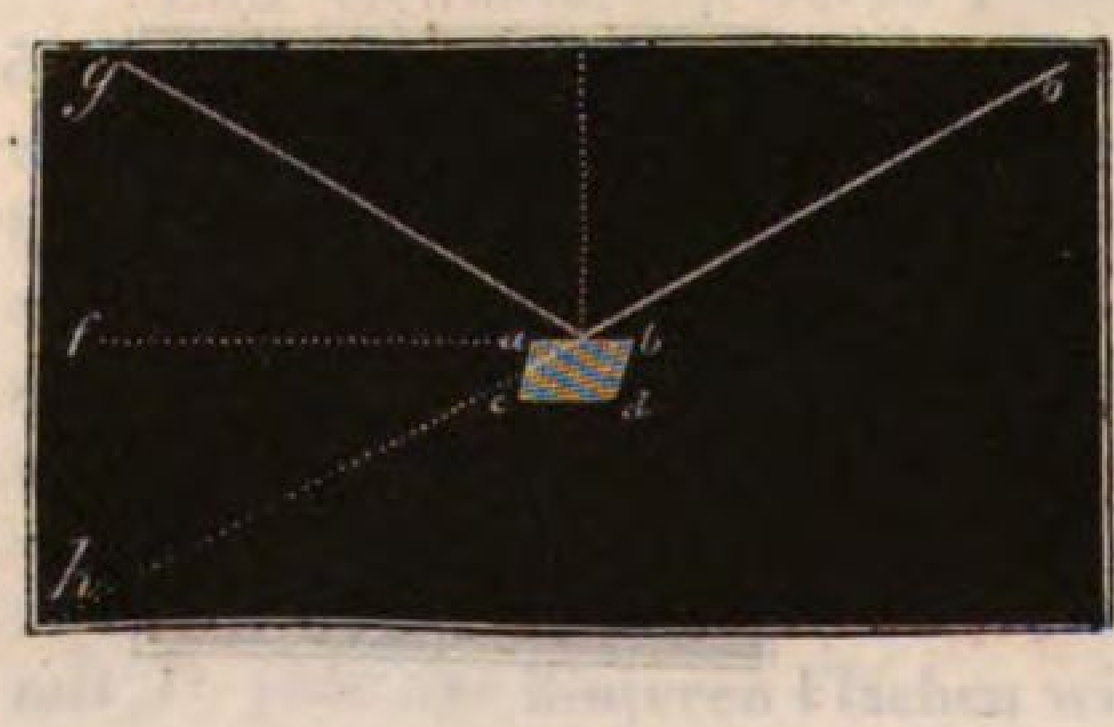
Es würde zu weit führen, anzugeben, in welcher Weise aus den Winkeln einer Form die Axen und bei den schiefwinkeligen Systemen die Neigungswinkel der Axen berechnet werden. Auch ohne diese Berechnung ist eine Krystallbeschreibung wissenschaftlich brauchbar, wenn nur das System, welchem der Krystall angehört, richtig ermittelt, die Flächen richtig bezeichnet und eine genügende Anzahl Winkel, je mehr je besser, gemessen ist. Für das erstere ist im Vorstehenden Anleitung gegeben; die Hülfsmittel zur Winkelmessung sind im Artikel Goniometer schon genannt, finden indess wohl passend hier eine etwas genauere Beschreibung. Das Anlege-Goniometer ist Fig. 233 abgebildet;

Fig. 233.



auf einem metallenen Halbkreis bewegen sich zwei metallene Lineale, eins in der Richtung eines Radius des Halbkreises, das andere aufserdem um den Mittelpunkt. Auf diese Art kann man die Schenkel des Winkels, welchen beide Lineale in der Figur nach unten machen, vergröfsern oder verkleinern, und den Winkel selbst verändern; die Gröfse des letztern wird durch das um den Mittelpunkt bewegliche Lineal auf der Theilung angegeben. Um den Winkel, unter welchen zwei Flächen eines Krystalls zu einander geneigt sind, zu bestimmen, giebt man den in Fig. 233 unteren Enden der Lineale eine der Gröfse des zu messenden Krystalls entsprechende Länge, bringt die Kante des Krystalls, in welcher die zwei erwähnten Flächen zusammenstofsen, zwischen diese Enden, so dass beide Lineale rechtwinkelig zu dieser Kante stehen, und ändert die Neigung der Lineale zu einander, bis letztere den beiden Krystallflächen genau anliegen. — Genauer und für kleinere Krystalle anwendbar ist das Reflexions-Goniometer, dessen Princip aus Fig. 234 deutlich wird; es sey *a b c d* der Durchschnitt eines Krystalls, für welchen die Neigung der Flächen *b a* und *c a* zu einander zu messen seien. Ein in *o* befindliches und an dem Krystall in der Richtung *o h* vorbeiblickendes Auge wird gleichzeitig einen Gegenstand *h* direct und einen Gegenstand *g* durch die spiegelnde Krystallfläche *a b* re-

Fig. 234.



flectirt sehen; wird der Krystall gedreht, so dass die Fläche *ca* in die Lage kommt, welche bisher *ab* hatte, d. h. um den Winkel *caf*, so wird das Auge auch wieder gleichzeitig den Gegenstand *h* direct und den *g* durch Reflexion, beide über- oder nebeneinander, sehen, und der Winkel *caf*, um den der Krystall gedreht werden muss, damit dem Auge der Gegenstand *g* mit dem Gegenstand *h* zusammen nach einander durch die Flächen *ab* und *ac* sichtbar gemacht werde, ist das Complement zu 180° von dem Winkel *cab*, welchen beide Flächen mit einander bilden. Zur Anwendung dieses Princips dient das Reflexions-Goniometer, welches Fig. 235 und im Durchschnitt Fig. 236 dargestellt ist. Durch ein von einer Säule getragenes Stück Messing, an welchem

Fig. 235.

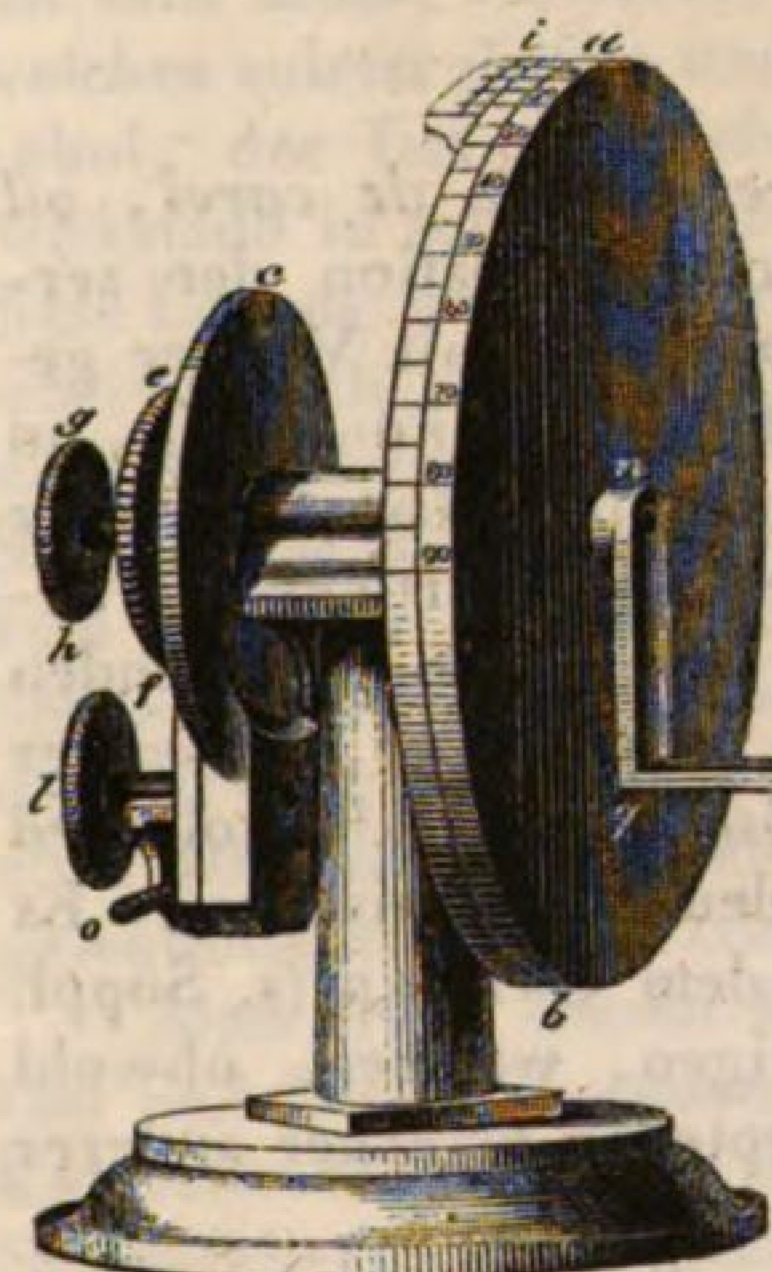
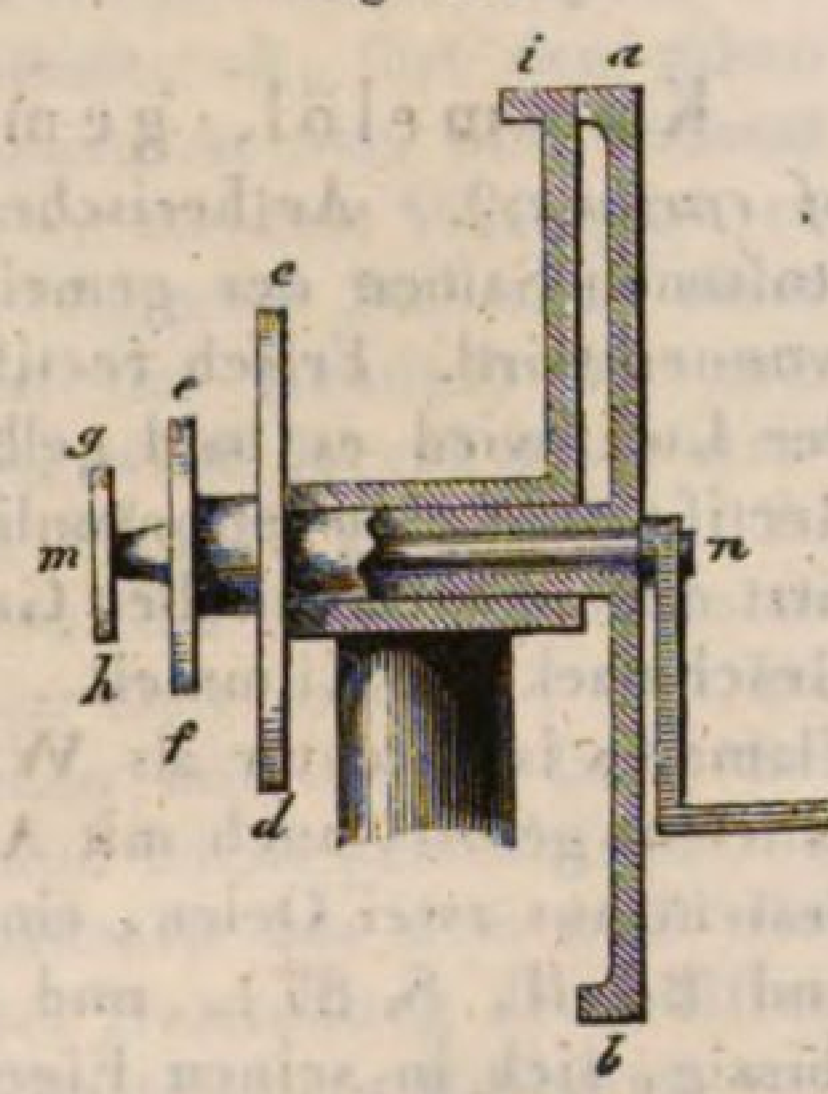


Fig. 236.



der Nonius *i* unbeweglich befestigt ist, geht eine mittelst des Kopfes *ef* drehbare Axe, an welche die Scheibe *cd* und der getheilte Kreis *ab* befestigt sind; durch Anziehen einer Schraube *l* kann die Scheibe *cd* geklemmt, und damit die Axe sammt dem getheilten Kreis *ab* festgestellt werden. Diese Axe selbst ist hohl, und in ihr steckt eine zweite *mn*, mittelst des Kopfes *gh* drehbare, an welche ein System von Stäben (*nqp*, *prs*, *ut*) angebracht ist, an das bei *t* der zu messende Krystall mit etwas Wachs befestigt ist. Bei der Messung wird das Instrument so aufgestellt, dass die Axen einer horizontalen oberen Linie (einer Fenstersprosse z. B.) und einer damit parallelen unteren (auf dem Fussboden z. B. gezogenen) parallel sind; mittelst der Arme *prs* und *ut* (welche sich um *p* und *s* drehen) wird der Krystall so gestellt, dass jede der beiden Flächen, deren Neigungswinkel gemessen werden soll, in das an dem Krystall vorbei nach der unteren Linie blickende Auge des Beobachters ein mit dieser unteren Linie paralleles Bild der oberen Linie reflectirt. Wird nun der Theilkreis (durch Drehen an dem Kopf *ef*) so gestellt, dass 0 auf ihm mit 0 des Nonius zusammensteht, wird er in dieser Stellung durch Anziehen der Schraube *l* befestigt, dann durch Drehen der inneren Axe (an dem Kopf *gh*) das von der einen Krystallfläche reflectirte Bild der oberen Linie zur Coincidenz mit der unteren Linie gebracht (so dass das am Krystall vorbei nach der unteren Linie hinblickende Auge sie durch das Bild der oberen gedeckt sieht), dann die Schraube *l* gelüftet und

durch Drehen der dickeren Axe (an *ef*, ohne *gh* zu berühren) das von der anderen Krystallfläche reflectirte Bild der oberen Linie zur Coincidenz mit der unteren Linie gebracht, und abgelesen, welchem Theilstrich des getheilten Kreises nun 0 des Nonius gegenübersteht oder um welchen Winkel gedreht wurde: so giebt das Complement dieses Winkels zu 180° den Neigungswinkel beider Krystallflächen zu einander. Meistens ist der Kreis so getheilt, dass von einem Punkt nach beiden Seiten hin die Abstände 5°,10° u. s. w. bis 180° bezeichnet sind; stellt man im Anfang der Messung 180° des Theilkreises 0° des Nonius gegenüber, so giebt bei beendigter Messung der Nonius geradezu den Neigungswinkel der Flächen an. — *o* in Fig. 235 ist eine Mikrometerschraube, um das genauere Einstellen zu erleichtern. *Kp.*

Krystallwasser s. **Wasser**.

Kümmelöl, gemeines (*Oleum Carvi, Huile de carvi, oil of caraway*). Aetherisches Oel, welches durch Destillation der zerstofsenen Samen des gemeinen Kümmels (*Carum carvi*) mit Wasser gewonnen wird. Frisch rectificirt ist dasselbe farblos und dünnflüssig, an der Luft wird es bald gelb und dickflüssiger und hinterlässt bei neuer Rectification eine hellbräunliche balsamische Masse. Es reagirt neutral, besitzt den eigenthümlichen Geruch und den scharf bitterlichen, brennenden Geschmack des Kümmels. Es brennt mit gelb leuchtender, rufsender Flamme, ist leichter als Wasser, darin wenig löslich; von Alkohol wird es leicht gelöst, auch mit Aether und fetten Oelen ist es mischbar. Es besteht aus zwei Oelen, einem sauerstofffreien, dem Carven (s. Suppl. und Bd. II, S. 87), und einem sauerstoffhaltigen, welches, obwohl flüssig, sich in seinen Eigenschaften den Stearoptenen mancher anderer ätherischer Oele eng anschliefst.

Das Carven lässt sich, gegen die Angabe von Schweizer[1]), durch fractionirte Destillation rein abscheiden mit einem Siedepunkt von 174° und der der Formel $C_{20}H_{16}$ entsprechenden Zusammensetzung. Das sauerstoffhaltige Oel erhält man durch fractionirte Destillation nicht rein. Es lässt sich aber aus einer Verbindung, die es mit Schwefelwasserstoff bildet, und die im krystallinischen Zustande dargestellt werden kann, rein abscheiden, worauf es einen 250° übersteigenden Siedepunkt und eine der Formel $C_{20}H_{14}O_2$ entsprechende Zusammensetzung zeigt. Die Analyse gab 79,8 Proc. Kohlenstoff und 9,31 Wasserstoff, während die Formel 80,00 Kohlenstoff und 9,33 Wasserstoff verlangt (Varrentrapp).

Uebergiefst man nämlich das Kümmelöl oder noch besser den Rückstand der Destillation desselben, nachdem alles bis zu 190° Ueberdestillirende verflüchtigt worden ist, mit dem gleichen Volumen Alkohol, der mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff frisch gesättigt worden ist, so erwärmt sich die Mischung nach kurzer Zeit, trübt sich und gesteht zu einer gelblichen Krystallmasse. Man bringt sie nach etwa einer viertel bis einer halben Stunde auf ein Filtrum, lässt die Masse abtropfen und wäscht sie schnell mit kaltem Alkohol aus, bis sie völlig weifs erscheint. In siedendem Alkohol ist die auf dem Filtrum bleibende weifse, seidenartig glänzende, krystallinische Masse nur bei längerem

[1]) Journ. für prakt. Chemie, Bd. XXIV, S. 257.

Sieden in gröfserer Menge löslich, krystallisirt aber bei langsamem Erkalten dann in oft mehr als Zoll langen, $\frac{1}{2}$ Linie breiten, atlasglänzenden, weifsen Nadeln. Diese sind schmelzbar, bei vorsichtigem Erhitzen zum gröfsten Theile unzersetzt flüchtig, brennen mit hell leuchtender, stark rufsender, nach schwefliger Säure riechender Flamme. Die Analysen gaben im Mittel 71,9 Proc. Kohlenstoff, 9,00 Proc. Wasserstoff, 9,7 Proc. Schwefel, was der Formel $C_{20}H_{15}O_2S = C_{20}H_{14}O_2 + HS$ entspricht, welche einen Gehalt von 71,86 Proc. Kohlenstoff, 8,98 Proc. Wasserstoff und 9,58 Proc. Schwefel erfordert. — Leitet man in eine alkoholische Lösung der Schwefelwasserstoffverbindung oder auch wenn dieselbe nur in Alkohol suspendirt ist, sehr lange Zeit einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so scheidet sich nach einiger Zeit ein sehr zähes, schweres, etwas gelbliches Oel am Boden des Gefäfses ab, welches zuletzt dicker und zäher als Terpenthin wird. Giefst man den Alkohol, der fast gar nichts mehr aufgelöst enthält, ab, löst den zähen Rückstand in seinem drei- bis vierfachen Volumen Aether, und versetzt diese Lösung mit dem sechsfachen des Aethers an starkem Weingeist, so scheiden sich weifse Flocken ab, die sich bei längerem Stehen zu einer harzigen Masse zusammenballen; man erhitzt das Gemisch bis zum Sieden; die dabei erweichende harzartige Masse wird darauf unter starkem Schütteln noch 1 bis 2 Mal mit frischem Alkohol ausgekocht. So behandelt stellt sie ein fast weifses Harz dar, welches bei der Temperatur des siedenden Alkohols zu einem fast farblosen Oele schmilzt, sich bei etwa 40° zu atlasglänzenden Schnüren ausziehen und drehen lässt, bei gewöhnlicher Temperatur aber sehr spröde und leicht pulverisirbar ist.

Man erhält diesen Körper am vortheilhaftesten aus dem noch viel Oel und Schwefelammonium enthaltenden, bei Darstellung der weifsen Krystalle abgegossenen Alkohol durch 10—20stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff; das sich abscheidende dicke Oel ist dann nicht so zähe, offenbar weil es durch Carven verunreinigt ist. Man erhält aber daraus die harzartige Substanz eben so rein, wenn man sie zwei- oder dreimal aus ihrer ätherischen Lösung durch Weingeist fällt. Die Analysen ergaben im Mittel einen Gehalt von 65,68 Proc. Kohlenstoff, 8,22 Proc. Wasserstoff und 26,76 Proc. Schwefel. Die Formel: $C_{20}H_{15}S_3 = C_{20}H_{14}S_2 + HS$ verlangt 65,58 Proc. Kohlenstoff, 8,19 Wasserstoff und 26,23 Schwefel. Die ätherische Lösung dieser Substanz mit einer ätherischen Lösung von Quecksilberchlorid versetzt, giebt einen weifsen Niederschlag von sehr wechselnder Zusammensetzung; es wurde bei verschiedenen Präparaten ein Gehalt von 64,47—70,5 Proc., bei anderen von 18,5—19,3 Proc. Quecksilber und 11,1—5,6 Proc. Chlor gefunden, je nachdem man die eine oder andere Lösung im Ueberschuss anwandte. Beim Trocknen im Wasserbad entweicht Salzsäure in Menge, ohne dass die Substanz, welche vorher über Schwefelsäure getrocknet war, äufserlich verändert wird. Mit Platinchlorid in starkem Alkohol gelöst, erhält man in der verdünnten ätherischen Lösung der schwefelhaltigen Substanz ebenfalls Niederschläge von unbestimmter Zusammensetzung.

Die schwefelwasserstoffhaltigen Krystalle, mit verdünnter alkoholischer Kalilauge digerirt, verlieren ihren Schwefelgehalt. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so scheidet sich Oel ab. Wird dasselbe mit Chlorcalcium getrocknet und dann für sich rectificirt, so destillirt der gröfste Theil bei einer 250° übersteigenden Temperatur und

besitzt die oben angegebene Zusammensetzung des sauerstoffhaltigen Oeles $C_{20}H_{14}O_2$. Bei Behandlung der trockenen Krystalle mit Bleisuperoxyd bei 135° verharzt sich unter Ausscheidung des Schwefels ein grofser Theil des Oeles. Wendet man eine etwas höhere Temperatur an, so tritt plötzlich Entzündung ein.

Leitet man über die in einer Röhre geschmolzenen Krystalle Salzsäuregas, so entweicht Schwefelwasserstoff (die Zersetzung findet nur sehr langsam vollständig statt), und man erhält ein braungefärbtes öliges Product. Leitet man dagegen über das reine sauerstoffhaltige Oel Salzsäuregas und dann längere Zeit Luft, so erhält man eine ölige Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der Formel: $C_{20}H_{15}O_2Cl = C_{20}H_{14}O_2 + HCl$ entspricht. Diese verlangt einen Gehalt von 19,55 Proc. Salzsäure, bei der Analyse wurde 18,79 Proc. gefunden. Blausäure wird zwar in grofser Menge von dem Oele absorbirt, entweicht aber vollständig, wenn man nachher lange Zeit einen Luftstrom hindurchleitet (Varrentrapp). *V.*

Kümmelöl, römisches (*Essence de cumin, cumin-oil*). Von dem gemeinen Kümmelöl ganz verschieden ist dasjenige ätherische Oel, welches man aus den zerquetschten Samen des römischen Kümmels (*Cuminum Cyminum*) erhält. Dasselbe geht bei der Destillation mit Wasser mit blassgelblicher Farbe, eigenthümlichem Geruch und scharfem brennendem, bitterlichem Geschmack über. Es besteht, wie das gemeine Kümmelöl, aus einem sauerstofffreien, Cymen ($C_{20}H_{14}$) genannten und einem sauerstoffhaltigen Oele, dem Cuminol ($C_{20}H_{12}O_2$) (s. Bd. II. S. 375 und 414, sowie Supplement), die sich durch fractionirte Destillation trennen lassen. *V.*

Kümmelöl, fettes. Durch kaltes Auspressen der zerstofsenen Samen von gemeinem und römischem Kümmel erhält man gelbliche, etwas dicke, mild schmeckende fette Oele, die aber leicht durch etwas von den in den Samen gleichfalls enthaltenen ätherischen Oelen Geschmack und Geruch annehmen. Sie werden an manchen Orten als Oel zu Salat verwendet. *V.*

Küpe s. **Indigküpe.**

Kürbiskernöl, *huile de cocombre, citrouille, cucumberseed-oil.* Durch kaltes Auspressen der zerstofsenen Kürbissamen (von *Cucurbita Pepo*) erhält man ein fettes, gelbliches, geruch- und geschmackloses Oel, welches man als Speise- und Brennöl benutzen kann. Es verdickt sich allmälig und scheint endlich zu trocknen. Heifs gepresst ist es bräunlichgelb und sehr dickflüssig. *V.*

Kugellack, eine Verbindung des Farbstoffs des Fernambuckholzes mit Thonerde, die man durch Ausziehen des Holzes mit einer verdünnten Alaunlösung und Fällung der Lösung durch kohlensaures Kali erhält. Der Niederschlag wird mit Stärke versetzt, in Kugeln geformt und getrocknet in den Handel gebracht. *V.*

Kuhsäure i. e. **Caprinsäure.**

Kumarsäure s. **Coumarinsäure,** Suppl.

Kumis, syn. **Kumysz,** s. **Arsa,** Bd. I. S. 493.

Kundahöl syn. mit Carapaöl.

Kupelliren s. Abtreiben.

Kupfer; Metall. — Chemisches Zeichen: Cu (*Cuprum*). Der lateinische Name ist von der Insel Cypern, woher die Alten zuerst das Kupfer erhielten, abgeleitet; er war ursprünglich *Cyprium* und wurde später in *Cuprum* abgeändert. Die Alchemisten nannten es Venus mit Rücksicht darauf, dass Cypern dieser Göttin geweiht war. Atomgewicht = 395,69 (Berzelius), 396,6 (Erdmann und Marchand[1]).

Das Kupfer findet sich gediegen, bisweilen krystallisirt in Formen des regulären Systems, bisweilen eingesprengt in flachen Blättern oder Verästlungen, selten in grofsen Massen, jedoch kennt man ein Stück gediegen Kupfer von 2200 Pfd. Gewicht[2]). Weit häufiger aber ist sein Vorkommen in Verbindung mit Sauerstoff oder mit Schwefel (s. d. Art. Kupfererze). Man hat nachgewiesen, dass das Kupfer in kleiner Menge in manchen Bodenarten, in den ocherartigen Absätzen vieler Mineralwasser, im Meerwasser, in manchem Wasser[3]), bisweilen auch in Pflanzen und Thieren[4]) gefunden wird. Manche Grubenwasser sind aufserordentlich reich an aufgelöstem schwefelsauren Kupferoxyd, entstanden durch Oxydation von Schwefelkupfer. Man pflegt daraus das Kupfer, durch Hineinlegen von altem metallischen Eisen, niederzuschlagen; das so gewonnene wird Cämentkupfer (s. Bd. II. S. 12) genannt.

Reines Kupfer erhält man am besten im fein vertheilten Zustande durch Reduction von chemisch reinem Kupferoxyd in einem Strome von Wasserstoffgas bei schwacher Glühhitze. Man muss in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas vollständig erkalten lassen. Siebt man das feinste Pulver hiervon ab, legt es auf eine mit einem starken eisernen Ring versehene Medaille, presst es mit einem Stempel kräftig zusammen und glüht die dadurch geschweifste Masse in einem Wasserstoffgasstrom, so zieht sie sich stark zusammen und man erhält es dann ebenso dicht, als ob es gehämmert worden wäre (Osann[5]). Das Kupfer ist hiernach etwa in derselben Weise schweifsbar wie Platin. Am leichtesten verschafft man es sich aber in zusammenhängendem völlig reinem Zustand durch langsame galvanische Fällung von reiner schwefelsaurer Kupfervitriollösung (s. Galvanoplastik. Bd. III. S. 316 u. f.)

Das Kupfer ist das einzige Metall von hellrother Farbe. Es ist geschmeidig, lässt sich zu feinen Plättchen hämmern und zu Draht ziehen; durch beide Operationen wird es hart und federnd, verliert aber diese Eigenschaften durch Ausglühen leicht. Je reiner es ist, desto weicher erscheint es; sehr geringe Beimengungen anderer Metalle oder auch nur von Kupferoxydul machen es sehr spröde, erstere namentlich in der Hitze rothbrüchig, letzteres in der Kälte kaltbrüchig. Es ist sehr zähe; nach Muschenbrök soll ein Kupferdraht von 0,078 Zoll Durchmesser über 300 Pfd. tragen, ohne zu zerreifsen. Es ist ein sehr guter Leiter der Wärme und der Elektricität. Nach Buff ist der Leitungswiderstand des reinen Kupfers, wenn man den des reinen

[1]) Journal f. prakt. Chemie. Bd. XXXI, S. 389, und Bd. XXXVII, S. 72.
[2]) Jahresber. von Liebig und Kopp, 1847—48, S. 1154.
[3]) Jahresber. von Liebig und Kopp, 1847—48, S. 1013.
[4]) Ebendas., bes. Millon, S. 875, und Harless u. Bibra, S. 871.
[5]) Annalen der Physik. Bd. LII, S. 406.

Silbers mit 1000 bezeichnet, durch 1048 auszudrücken, der bei zwei Kupfersorten des Handels beobachtete mit 1227 und 1579. Nach Edm. Becquerel ist das Leitungsvermögen eines chemisch reinen ausgeglühten Kupferdrahtes, chemisch reines ausgeglühtes Silbers von gleicher Dicke und Länge gleich 1000 gesetzt, 914,4, eines hart gezogenen Kupferdrahtes aber nur 890,8. Die specif. Wärme des Kupfers ist nach Regnault = 0,9515. Die Wärmecapacität desselben zwischen 0 und 100^0 = 0,0949 (Regnault). Es ist leichter schmelzbar als Gold, aber schwerer schmelzbar als Silber, nach Daniell liegt der Schmelzpunkt bei 1090^0, nach Plattner bei 1173^0. Man kann es nur schlecht zum Giefsen benutzen, weil der Guss stets blasig ausfällt. Dies scheint daher zu rühren, dass es während des Schmelzens in sehr hoher Temperatur Sauerstoffgas absorbirt, welches beim Erkalten vollständig, aber gewöhnlich erst im Augenblicke des Erstarrens gasförmig entweicht und dann das Metall mit blasiger Oberfläche zurücklässt. Das entweichende Gas reifst Theilchen des Kupfers von der Oberfläche mit hinweg, und veranlasst dadurch das sogenannte »Spratzen«, d. i. ein Herumschleudern von feinen Kupferkügelchen, und eine rauhe Oberfläche. Rührt man das geschmolzene Kupfer vor dem Erstarren mit Birkenstangen (*poling*), so findet kein Spratzen statt. Schmilzt man es unter einer Decke von Kochsalz, so vermag es ebenfalls keinen Sauerstoff zu absorbiren und der Regulus erstarrt mit einer glatten Oberfläche, frei von Blasenräumen; unter Borax, Soda und Glas erhält man aber keinen blasenfreien Regulus, wahrscheinlich entzieht diesen Substanzen das Kupfer Sauerstoff. Aus dem Gesagten erklärt sich, weshalb man das specif. Gewicht des geschmolzenen Kupfers so sehr verschieden gefunden hat. Blasenfreies, unter Kochsalz geschmolzenes Kupfer zeigte, nach Erdmann und Scheerer[1]), ein specif. Gewicht von 8,921, welches durch einen Druck von 300000 Pfund nur auf 8,930 erhöht wurde; durch Ziehen zu feinem Draht stieg es auf 8,939—8,949, durch Ausglühen des Drahtes sank es auf 8,930. Der gezogene und plattgeschlagene Draht hatte ein specif. Gewicht von 8,951. Ein gleiches zeigte gewalztes und nachher gehämmertes reines Kupferblech.

In sehr heftiger Weifsglühhitze, z. B. im Knallgasgebläse, geräth das Kupfer ins Kochen. Seine lineare Ausdehnung beträgt beim Erwärmen von 0^0 — 100^0, nach Lavoisier und Laplace, sowie nach Dulong und Petit $^1/_{581}$—$^1/_{584}$, nach Smeaton $^1/_{588}$.

Das Kupfer besitzt eine weit geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff als das Eisen. Es zersetzt Wasser selbst in der Glühhitze nicht, ebensowenig wenn das Wasser Säure enthält. Ist aber zugleich dem Sauerstoff der Luft der Zutritt gestattet, so oxydirt es sich bei Anwesenheit selbst der schwächsten Säuren, wie der Kohlensäure, in feuchter Luft leicht, und das Oxyd verbindet sich mit den Säuren. Ebenso oxydirt es sich beim Erhitzen an der Luft. Von Salpetersäure wird es leicht unter Entwickelung von Stickoxydgas, von concentrirter Schwefelsäure beim Kochen unter Entwickelung von schwefliger Säure gelöst. Auch mit Chlor vereinigt es sich sehr leicht. Dünnes Kupferblech, in Schwefeldämpfe gebracht, verbrennt darin mit rothem Licht. Durch Schwefelwasserstoff wird es in Folge oberflächlicher Bildung von Schwefelkupfer sehr bald geschwärzt. *V.*

[1]) Journal f. prakt. Chemie. Bd. XXVII, S. 193 u. f.

Kupfer, Bestimmung und Trennung von anderen Metallen. Ueber Auffindung des Kupfers, s. Art. Kupferoxydsalze. Wenn man Kupfer quantitativ bestimmen will, so wird es gewöhnlich durch einen Ueberschuss von kochender Kalilauge als Oxyd niedergeschlagen. Sollte es in der Lösung ganz oder theilweise als Oxydul enthalten seyn, so verwandelt man es durch Erhitzen mit etwas Salpetersäure in Oxyd. Man erhitzt darauf die kupferhaltige Lösung in einer Porcellan- oder noch besser in einer Platinschale zum Sieden und setzt dann einen kleinen Ueberschuss von concentrirter Kalilauge hinzu, worauf man wieder bis zum beginnenden Sieden erwärmt. Alles Kupfer, selbst aus ammoniakalischen Lösungen, wird dadurch vollständig als schweres, schwarzbraunes Oxyd gefällt. Ist die Flüssigkeit ammoniakhaltig, so muss sie möglichst schnell abfiltrirt werden, denn bei längerem Stehen löst sich wieder etwas Kupferoxyd darin auf und färbt dieselbe bläulich. Erhitzt man die Flüssigkeit nicht vorher, so schlägt die Kalilauge ein sehr voluminöses, grünlichblaues Kupferoxydhydrat nieder, welches als solches nicht wohl vollständig ausgesüfst werden kann; kocht man erst nach der Fällung des Hydrats, so pflegt sich ein Theil des Kupferoxyds so fest an die Wände des Gefäfses anzusetzen, dass man es nicht anders loslösen kann, als indem man es nochmals in Salzsäure löst und im Sieden mit Kalilauge fällt. Man darf keinen zu grofsen Ueberschuss von Kalilauge anwenden, weil, namentlich wenn die Lösungen concentrirt sind, das Oxyd darin nicht völlig unlöslich ist. Aber auch zu wenig Kalilauge darf nicht genommen werden, weil sonst basische Kupfersalze mit dem Oxyd niederfallen, die bei nachherigem Auswaschen entweder zersetzt werden und sich theilweise lösen, oder Säure mit in dem Niederschlage zurückhalten. Je verdünnter die Lösungen und je geringer der Kaliüberschuss, desto vollständiger erfolgt die Fällung. Der Niederschlag muss anhaltend mit siedendem Wasser gewaschen werden, um die letzten Antheile von Kali zu entfernen. Er wird, gut getrocknet, in einem Platintiegel geglüht, das Filtrum aber auf dem Deckel unter freiem Luftzutritt verbrannt. Sollte dabei anfangs etwas Kupfer durch die Papierkohle reducirt werden, so wird es sich bei fortgesetztem Glühen leicht wieder oxydiren. Man muss das geglühte Oxyd im wohl bedeckten Tiegel erkalten lassen und sogleich wiegen, da es sehr hygroskopisch ist.

Durch Fällung mit kohlensaurem Kali kann das Kupfer nicht quantitativ bestimmt werden, weil darin ein Theil des Oxyds, wenn auch ein geringer, gelöst bleibt, den man nur dann erhält, wenn man die Flüssigkeit abdampft und den geglühten Rückstand mit Wasser auszieht. Dies ist der Grund, weshalb man keine kaustische Kalilauge anwenden darf, die bereits durch längeres Aufbewahren in nicht völlig verschlossenen Gefäfsen viel Kohlensäure angezogen hat.

Ist das Kupferoxyd nur an Kohlensäure oder Salpetersäure gebunden vorhanden, oder will man in dem Salze einer durch Salpetersäure zerstörbaren organischen Säure den Kupfergehalt bestimmen, so darf man im ersteren Falle nur eine heftige Glühhitze geben, im letzteren aber muss man das Salz einige Male mit etwas concentrirter Salpetersäure übergiefsen, diese darüber abdampfen und zuletzt heftig glühen. Sind andere, nicht flüchtige organische Substanzen in einiger Menge in der Lösung enthalten, so wird das Oxyd durch Kalilauge nicht vollständig ge-

fällt; man sieht sich alsdann gezwungen, das Kupfer erst durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer zu fällen, dieses schnell bei abgehaltener Luft abzufiltriren, mit Wasser, welches Schwefelwasserstoff enthält, auszuwaschen, zu trocknen, von dem Filtrum die gröfste Menge loszulösen und in ein Becherglas zu schütten, das Filtrum zu verbrennen, den Rückstand in das Becherglas zuzugeben, und dann mit Salpetersäure, der man etwas Salzsäure zufügt, so lange in der Wärme zu digeriren, bis der sich ausscheidende Schwefel vollkommen gelb geworden ist. Man trennt die Flüssigkeit von letzterem, wäscht diesen gut mit heifsem Wasser ab und fällt die verdünnte heifse Lösung, wie oben beschrieben, durch Kalilauge.

Levol hat eine andere Methode angegeben, um das Kupfer in seiner Lösung, gleichgültig, ob sie organische Materie enthält oder nicht, leicht zu bestimmen. Man versetzt dieselbe mit Ammoniak im Ueberschuss, giebt sie in ein Glas mit weiter, durch einen Glasstöpsel hermetisch verschliefsbarer Oeffnung, setzt so viel gekochtes Wasser zu, dass das Gefäfs beinah gefüllt wird, wirft einen blanken, genau gewogenen Kupferstreifen hinein und lässt stehen, bis die Flüssigkeit völlig farblos geworden ist. Hierauf nimmt man den Kupferstreifen heraus, spült ihn rasch und sorgfältig mit Wasser ab, trocknet und wägt ihn. Um das Oxyd bei dieser Operation in Oxydul überzuführen, wird gerade so viel Kupfer von dem Streifen aufgelöst worden seyn, als die Flüssigkeit vorher als Oxyd enthielt. Es ist klar, dass, falls man die ganze Menge des in einer Oxyd und Oxydul enthaltenden Flüssigkeit befindlichen Kupfers erfahren will, man durch Salpetersäure vorher alles in Oxyd verwandeln muss. Ein Versuch, bei dem man diese Oxydation unterliefse, würde nur den Oxydgehalt angeben, so dass dieses Verfahren zugleich gestattet, das Verhältniss von Oxyd und Oxydul in einer Lösung zu ermitteln. Dass die Operation drei bis vier Tage Zeit zu erfordern pflegt, ist ein unangenehmer Uebelstand; auch dürfen natürlich keine Metalle, welche durch Kupfer gefällt werden, zugegen seyn.

Hat man eine salpetersäurefreie Kupferoxydlösung, so kann man sie in einen langhalsigen Kolben geben, mit überschüssiger Salzsäure versetzt zum Sieden erhitzen und einen gewogenen Streifen Kupfer bis zu vollständiger Entfärbung damit kochen, diesen danach abspülen und wiegen. Diese Methode ist nicht sehr genau, aber rasch auszuführen und für technische Zwecke oft genügend.

Pelouze [1]) hat folgendes Verfahren ausgesonnen, um mittelst einer titrirten Auflösung das Kupfer in seinen Lösungen, selbst wenn viele andere Metalle zugegen sind, rasch bestimmen zu können. — Das etwa vorhandene Eisen muss dabei vollständig in Oxyd verwandelt seyn. — Er versetzt nämlich die Lösung mit überschüssigem Ammoniak und erwärmt sie in einem Kolben bis zu einer Temperatur von 75°—80°, welche während der ganzen Operation erhalten wird. Als Titrirflüssigkeit dient eine Auflösung von Schwefelnatrium, dadurch dargestellt, dass man Natronlauge von 36° B. in zwei gleiche Theile theilt, die eine Hälfte durch Einleiten von Schwefelwasserstoff völlig sättigt, und darauf die zweite Hälfte zumischt. Nach einigen Stunden setzen sich Krystalle von Schwefelnatrium ab, die man mit Wasser abspült und zur Darstellung der Nor-

[1]) Annal. de Chimie et de Phys., [3] T. XVI, p. 416, und T. XVII, p. 393, und Annal. der Chemie, Bd. XLVI, S. 364, und Bd. LX, S. 372.

malflüssigkeit aufbewahrt. 140 Grm. davon werden in 1 Litre Wasser gelöst und die trübe Flüssigkeit so lange stehen gelassen, bis sie hell von dem Bodensatz abgezogen werden kann. Um ihren Gehalt zu bestimmen, löst man 1 Grm. galvanisch niedergeschlagenes reines Kupfer in 5—6 C. C. gewöhnlicher Salpetersäure auf, kocht, bis sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen, fügt 50 C. C. gewöhnliches Ammoniak hinzu und erhitzt, bis die Lösung zu kochen beginnt, was bei ungefähr 50° C. einzutreten pflegt. Jetzt fügt man unter fortdauerndem Kochen so lange von der in einer graduirten Pipette befindlichen, Schwefelnatrium haltenden Flüssigkeit zu, als man noch die blaue Färbung der Lösung erkennen kann. Dann unterbricht man das Kochen, spült den leeren Theil des Kolbens mit etwas Ammoniak ab und lässt die Flüssigkeit sich klären. Je nach ihrer helleren oder dunkleren Färbung giebt man mehr oder minder viel Schwefelnatriumlösung auf einmal zu, erhitzt wieder und wiederholt das Verfahren bis die Flüssigkeit fast völlig farblos erscheint. Die Temperatur darf 80° nicht übersteigen, was bei Gegenwart von einer hinreichenden Menge Ammoniak auch nach längerem Kochen nicht leicht der Fall seyn wird. Man bemerkt sich die Menge der verbrauchten Normallösung, welche dazu erforderlich war, um 1 Grm. Kupfer als Kupferoxysulfuret, $5 CuS + CuO$ (s. Art. Kupfersulfurete), niederzuschlagen.

Man löst nun, wenn man eine Kupferlegirung oder ein Kupfersalz mit dieser Normallösung untersuchen will, so viel von jenen auf, dass man ungefähr 1 Grm. Kupfer in Lösung erhält, was sich gewöhnlich annähernd vorhersehen lässt oder durch einen vorläufigen Versuch ermittelt wird. Bleibt bei der Lösung in Salpetersäure ein weifser Rückstand, was die Gegenwart von Zinn oder Antimon anzeigen würde, so löst man diese durch Zusatz von Salzsäure und setzt etwas salpetersaures Blei zu. Dadurch wird bewirkt, dass, wenn man darauf die erkaltete Lösung mit 50 C. C. Ammoniak versetzt, das Zinnoxyd sich schneller absetzt und kein Kupfer mit niedergerissen wird. Darauf wird genau wie bei Titrirung der Normalflüssigkeit verfahren.

Hat man z. B. 30 C. C. der normalen Schwefelnatriumlösung gebraucht, um 1 Grm. Kupfer vollständig auszufällen, bedarf man aber nur 29 C. C. derselben, um aus 1 Grm. einer Legirung alles Kupfer niederzuschlagen, so würde die Legirung nur $^{29}/_{30} = 0,966$ Kupfer enthalten. Hat man aber statt eines Grammes der Legirung 1,2 Grm. angewandt und nur 29 C. C. verbraucht, so sind in 1000 Thln. der Legirung nur $\frac{0,966 . 1000}{1,2} = 805$ oder $80\frac{1}{2}$ Proc. enthalten.

Nickel und Kobalt machen durch die Färbung, welche sie der Flüssigkeit ertheilen, die Probe ungenau. Man kann auf diese Weise übrigens leicht bis auf $\frac{1}{2}$ Proc. genau den Kupfergehalt ermitteln und die Methode ist offenbar für technische Zwecke allen denen zu empfehlen, die häufig solche Bestimmungen auszuführen haben. Sie gründet sich darauf, dass das Kupferoxysulfuret früher als die meisten anderen Metalle aus der ammoniakalischen Lösung gefällt wird. Ist nur Zink neben Kupfer vorhanden, so kann dieses nach Ausfällung des Kupfers durch dasselbe Reagenz als Schwefelzink vollständig gefällt werden.

Jacquelain's[1]) Bestimmung des Kupfers in einer ammoniakalischen

[1]) Comptes rendus, T. XXII, p. 945.

Lösung durch Beobachtung der Menge von Wasser, welche man derselben hinzufügen muss, um ihr dieselbe Farbennüance zu ertheilen, wie einer Normallösung, welche sich in einem gleich weiten, zugeschmolzenen Glasrohre vor einer weifsen Fläche aufgestellt befindet, verdient als analytisches Verfahren wohl kaum der näheren Beschreibung.

Um Kupferoxyd von denjenigen Metalloxyden, welche durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen nicht gefällt werden, zu trennen, also von den alkalischen Erden, den eigentlichen Erden und den Oxyden des Urans, Nickels, Kobalts, des Zinks, Mangans und Eisens, darf man nur die nicht zu concentrirte Lösung stark sauer machen und Schwefelwasserstoff hineinleiten, bis sie stark darnach riecht, das Schwefelkupfer mit der oben schon erwähnten Vorsicht abfiltriren, auswaschen, mit Salpetersäure oxydiren und durch Kali aus der Lösung als Oxyd niedergeschlagen. Ist aufser den genannten Basen auch Blei vorhanden, so wird dieses neben dem Kupfer als Schwefelmetall gefällt. Man oxydirt beide durch Behandlung mit Salpetersäure, verdampft die Flüssigkeit, erhitzt den Rückstand bis beinahe zum Glühen und trennt das schwefelsaure Kupferoxyd von dem unlöslichen schwefelsauren Bleioxyd durch Wasser.

Es ist nicht statthaft, das Kupferoxyd von anderen Metalloxyden, die in Ammoniak unlöslich sind, durch einen Ueberschuss dieses Fällungsmittels zu trennen. Aus einer kupferhaltigen Lösung durch noch so viel überschüssiges Ammoniak gefälltes Eisenoxyd bleibt stets kupferhaltig. Eben so wenig lassen sich die in Kalilauge löslichen Metalloxyde, z. B. Zinkoxyd, aus dem Kupfer vollständig durch Digestion mit Kalilauge ausziehen. Es wird zwar alles Kupferoxyd, aber zinkhaltig gefällt.

Die Oxyde derjenigen Metalle, die aus sauren sowohl wie aus alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, bieten bei ihrer Trennung von Kupferoxyd die meisten Schwierigkeiten dar. Nur das Silber lässt sich leicht davon trennen durch Zusatz von Salzsäure, welche den ganzen Gehalt dieses Metalls als Chlorsilber niederschlägt. Die Abscheidung des Bleioxyds, Wismuthoxyds und Kadmiumoxyds durch kohlensaures Ammoniak ist nicht zu empfehlen, da die Niederschläge nur schwer frei von Kupferoxyd erhalten werden. Ist gleichzeitig Quecksilberoxydul und -Oxyd vorhanden, so lassen sich diese Trennungsmethoden gar nicht anwenden. Ein sicheres Mittel zur genauen Trennung aller dieser Oxyde, wenn sie, mit Kupferoxyd gemengt, in einer Lösung vorhanden sind, bietet das Cyankalium; dasselbe besitzt nämlich, im Ueberschuss angewandt, die Eigenschaft, Schwefelkupfer mit Leichtigkeit vollständig aufzulösen, während die Schwefelverbindungen der übrigen genannten Metalle sämmtlich darin unlöslich sind. Die abfiltrirte kupferhaltige Lösung wird unter Zusatz von Salpeter und Schwefelsäure so lange eingedampft, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden ist und dann durch Kali gefällt. Sind alle obengenannte Metalloxyde gleichzeitig vorhanden, so sättigt man die Lösung mit reinem kohlensauren Natron und fügt einen Ueberschuss von Cyankalium hinzu. Dieses vermag weder das kohlensaure Blei- noch Wismuthoxyd zu lösen, man filtrirt daher dieselben ab, und säuert darauf die Lösung mit Salpetersäure an, wodurch alles Silber als Cyansilber gefällt wird. Die Lösung wird wieder mit kohlensaurem Natron gesättigt, mit überschüssigem Cyankalium versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, worauf man noch etwas Cyankalium zusetzt, dann

die kupferhaltige Lösung von dem Schwefelquecksilber und Schwefelkadmium abfiltrirt und aus dieser, wie oben angegeben, durch Kali das Kupfer als Oxyd niederschlägt.

Von den Metallen, welche in alkalischer Lösung lösliche Schwefelmetalle bilden, kann man im Allgemeinen das Kupfer dadurch trennen, dass man entweder diese Metalle alle zusammen aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff niederschlägt und dann mit Schwefelkalium digerirt — dies kann nicht geschehen, wenn auch Quecksilber zu bestimmen ist, weil dessen Schwefelverbindungen in Schwefelkalium löslich sind. Schwefelammonium muss man nicht anwenden, weil darin Schwefelkupfer nicht unlöslich ist —; oder man übersättigt die saure gemischte Lösung mit Kali, fügt Schwefelkalium hinzu und digerirt den Niederschlag mit einem Ueberschuss des Fällungsmittels. In manchen Fällen giebt das letztere Verfahren gröfsere Sicherkeit, dass man keine der löslichen Schwefelmetalle in dem Kupferniederschlag zurückbehält. Bisweilen, wenn man trockene Substanz zu untersuchen hat, ist es am bequemsten, dieselbe mit überschüssiger Schwefelleber zusammenzuschmelzen und die geschmolzene Masse mit Wasser auszuziehen. — Von Arsen trennt man das Kupfer am besten, indem man die Legirung mit 2 Thln. trockenem kohlensauren Natron und $2\frac{1}{2}$ Thln. Salpeter zusammenschmilzt. Wasser löst dann arsensaures Natron und hinterlässt das Kupferoxyd. Aber das Oxyd muss noch einmal in Säure gelöst und durch Kali gefällt werden, da es nach dem Schmelzen durch Wasser nicht völlig alkalifrei erhalten wird. — Von Gold trennt man das Kupfer am leichtesten durch Oxalsäure, von Platin durch Fällen des Platins als Platinammoniumchlorid aus der alkoholischen Chloridlösung. Von vielen Metallen, deren Chloride bei nicht zu hoher Temperatur flüchtig sind, kann man das Kupfer in diesen Legirungen befreien, wenn man dieselben in einem Strome von trockenem Chlorgas erhitzt; das Kupferchlorid bleibt je nach der angewandten Temperatur mit mehr oder minder Chlorür gemischt zurück; es muss deshalb noch mit Salpetersäure aufgelöst und als Oxyd gefällt werden. Leider ist es bei dieser Methode häufig sehr schwer, die letzten Antheile der Metalle in Chlorid zu verwandeln und die flüchtigen auszutreiben. *V.*

Kupfer, Gewinnung. Die hüttenmännische Gewinnung des Kupfers ist eine verschiedene, je nachdem dieselbe aus ockrigen (oxydischen) oder kiesigen (geschwefelten) Erzen stattfindet (siehe Kupfererze). — Aus den ersteren wird das Kupfer durch einen einfachen reducirenden Schmelzprocess dargestellt, wobei sich Kupferoxydul (Rothkupfererz) und kohlensaures Kupferoxyd (Kupferlasur und Malachit) in metallisches Kupfer, Schwarzkupfer, umwandeln. Letzteres besitzt jedoch nicht den erforderlichen Grad der Reinheit, sondern ist stets durch mehr oder weniger Eisen und kleine Mengen von Kohle, mitunter auch noch durch andere Substanzen verunreinigt. Um es von diesen zu befreien, wird das Schwarzkupfer (s. d.) dem Gaarprocess (Gaarmachen) unterworfen, einem oxydirenden Schmelzen nämlich, durch welches jene Beimengungen abgeschieden werden. Das auf solche Weise gereinigte Kupfer — Gaarkupfer, heerdgaares Kupfer, Rosettekupfer — hat durch die oxydirende Wirkung des Gaarprocesses eine gröfsere oder geringere Menge Kupferoxydul in sich aufgenommen, wodurch seine Geschmeidigkeit und Festigkeit sehr beeinträchtigt werden.

Zu seiner Umwandlung in schmiedbares (hammergaares) Kupfer dient das Hammergaarmachen, ein einfaches Umschmelzen, bei welchem dem Kupferoxydul hinreichende Gelegenheit zur Reduction gegeben wird. — Die Darstellung des Kupfers aus den kiesigen Erzen (Kupferkies, Buntkupfererz, Fahlerz, Kupferglanz u. s. w.) ist mit gröſseren Schwierigkeiten verknüpft, als die aus den ockrigen, besonders wenn die Kupfererze, wie häufig der Fall, mit mancherlei anderen Erzen, z. B. Schwefelkies, Magnetkies, Arsenikkies, Zinkblende, Kobalt- und Nickelerzen u. s. w., zusammen vorkommen, von denen sie durch eine mechanische Aufbereitung nicht getrennt werden können. In allen Fällen unterwirft man dieselben zuerst einer Röstung, um sowohl einen Theil ihres Schwefelgehaltes und, wenn vorhanden, möglichst viel Arsenik und Antimon als oxydirte, flüchtige Verbindungen zu entfernen, als auch einen Theil des Eisens zu oxydiren. Das geröstete Erz wird darauf, unter Verschlackung der darin vorhandenen Gebirgsarten und des gebildeten Eisenoxydes zu Kupferstein (s. d.) verschmolzen, letzterer abermals, und zwar bis zur fast gänzlichen Entfernung des Schwefels, geröstet und die oxydirte Masse zu Schwarzkupfer reducirt. Der abgeröstete Kupferstein besteht gröſstentheils aus Kupferoxyd, Kupferoxydul (zuweilen auch etwas metallischem Kupfer) und Eisenoxyd, ferner aus den Oxyden anderer beigemengter Metalle, aus Kupfervitriol, Eisenvitriol, nebst anderen schwefelsauren und basisch schwefelsauren Salzen, so wie aus unabgerösteten Schwefelmetallen. Das Vorhandenseyn von Kupferoxydul und metallischem Kupfer rührt von der Einwirkung der beim Rösten entwickelten schwefligen Säure auf das gebildete Kupferoxyd her. Leitet man nämlich einen Strom von schwefligsaurem Gas über erhitztes Kupferoxyd, so wird dies unter Bildung von Schwefelsäure zu Kupferoxydul, bei einer gewissen Temperatur sogar zu metallischem Kupfer reducirt. Das Verschmelzen des gerösteten Kupfersteins zu Schwarzkupfer würde ein sehr unbefriedigendes Resultat liefern, wenn man nicht während dieser Schmelzung zugleich dafür sorgte, dass die Oxyde des Eisens und der anderen beigemengten Metalle von einer hinreichend kieselerdehaltigen Schlacke gröſstentheils aufgelöst werden. Aus dem Schwarzkupfer gewinnt man das heerdgaare und hammergaare Kupfer auf dieselbe Weise, wie bei der Zugutmachung der ockrigen Kupfererze bereits angegeben wurde. — Als eine nur an verhältnissmäſsig wenigen Orten ausgeführte Gewinnungsart des Kupfers ist die des Cementkupfers zu erwähnen, welche durch Fällung kupfervitriolhaltiger Wässer mittelst metallischen Eisens geschieht.

Da die Zugutmachung der ockrigen Kupfererze für sich nur an sehr wenigen Orten — hauptsächlich bloſs zu Chessy in Frankreich und auf einigen russischen Hüttenwerken — stattfindet, und überhaupt durch ganz analoge Processe bewerkstelligt wird wie die der kiesigen, so genügt es hier, ausschlieſslich diese letzteren näher zu betrachten. Die bereits gegebene allgemeine Beschreibung derselben wird das Verständniss der folgenden Details erleichtern. — Die Kupfergewinnung aus den kiesigen Erzen wird nach zweierlei Methoden ausgeführt, nämlich entweder durch den Schachtofen- oder durch den Flammofen-Process.

I. Gewinnung des Kupfers durch den Schachtofen-Process.

(Continentale Methode.)

Nach dieser ältesten, auf dem europäischen Continent fast allgemein gebräuchlichen Methode werden die Kupfererze folgenden hüttenmännischen Operationen unterworfen:

Die Röstung der Erze wird in Haufen oder Stadeln (s. Eisen, Gewinnung, S. 705) vorgenommen. Das specielle Verfahren hierbei ist auf den verschiedenen Hüttenwerken ein verschiedenes; es wird theils durch die Beschaffenheit der Erze, theils durch die des Brennmaterials, theils durch mancherlei andere locale Umstände bedingt. Bei Goslar am Unterharze errichtet man Rösthaufen in Form einer abgestumpften quadratischen Pyramide, deren untere Seite etwa 30 Fufs, deren obere Seite 10 Fufs und deren Höhe 7 Fufs beträgt. Zu unterst placirt man eine 1 — 1½ Fufs dicke Schicht von Kupfererzschlich (durch nasse Aufbereitung, d. h. durch Pochen und Waschen gewonnenes pulverförmiges Kupfererz); darüber wird eine doppelte Lage über's Kreuz gelegtes Scheitholz angebracht, in der man vier Zugkanäle ausspart, die von der Mitte jeder Pyramidenseite nach dem Centrum laufen und hier in einen — bei der späteren Aufschichtung des oberen Haufens fortgesetzten — senkrechten Kanal münden. Dieser obere Theil des Haufens wird aus mantelförmigen Schichten gebildet, die einen Kern von grobem Stuferz (gröfsere Erzstücke) umhüllen. Dem Kerne zunächst befindet sich weniger grobes Stuferz, dann folgen kleinere Erzstücke, und das Ganze wird von einer Lage Schlich umgeben Das Anzünden des Haufens geschieht durch glühende Kohlen, welche man in den gedachten essenförmigen Kanal wirft. Das Brennmaterial dient nur zur Einleitung des Brandes, welcher durch das bald erfolgende Entzünden der schwefelreichen (aus Schwefelkies, Kupferkies und Blende bestehenden) Erze fortgesetzt wird. Der beträchtliche Schwefelkiesgehalt der Erze ist die Veranlassung einer dem Goslar'schen Röstprocesse eigenthümlichen Schwefelgewinnung. Ungefähr 14 Tage nach dem Anzünden des Haufens fängt nämlich, aufser der bis dahin schon reichlich entwickelten schwefligen Säure, auch dampfförmiger Schwefel sich in grofser Menge zu entwickeln an. Sobald dies eintritt, werden in die obere Fläche des Haufens, innerhalb der bedeckenden Schlichschicht, 25 fufstiefe und fufsbreite Löcher gestampft, deren Wänden man durch Ueberstreichen mit einem wässerigen Brei von Eisenocker die erforderliche Dichtheit giebt. In diesen Vertiefungen sammelt sich flüssiger Schwefel an, welcher alle 12 Stunden ausgeschöpft wird. Die Röstung eines solchen Haufens währt über 20, bei ungünstiger Witterung bis gegen 30 Wochen. Aber selbst während dieser langen Zeit ist das Erz noch nicht hinreichend abgeröstet, d. h. hinreichend von seinem Schwefel befreit und oxydirt worden. Hierzu sind noch zwei Röstungen erforderlich. Bei der zweiten Röstung pflegt man das Erz von dreien einmal gerösteten Haufen zu einem Haufen zu vereinigen, indem man die sich in verschiedenem Zustande der Abröstung befindenden Erzstücke in horizontalen Schichten auf eine Unterlage von Brennmaterial legt, die am wenigsten abgerösteten zu unterst. Diese zweite Röstung dauert 6 — 10 Wochen, und die dritte, zu welcher nur das bei der zweiten Röstung noch nicht genug abgeröstete Erz ge-

nommen wird, 4 — 5 Wochen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Erze in Folge dieser dreifachen Röstung, durch Oxydation der in ihnen enthaltenen Metalle, ungefähr 20 Proc. zunehmen. — In der Grafschaft Mansfeld gestattet es die Beschaffenheit der hier verarbeiteten Kupfererze, den Röstprocess auf einfachere Art vorzunehmen und in kürzerer Zeit zu beenden. Die Erze bestehen hauptsächlich aus dem sogenannten Kupferschiefer, einem bituminösen kalkhaltigen Thonschiefer, in welchem Kupferkies, Buntkupfererz und Kupferglanz eingesprengt vorkommen. Der Kupfergehalt dieser Schiefer pflegt zwischen $2\frac{1}{2}$ und 4 Proc. zu variiren. Man schichtet dieselben zu Haufen von verschiedener Gröfse auf, z. B. von 6 Fufs Höhe, 10 — 12 Fufs Breite und 50 — 80 Fufs Länge. In dem unteren Theile der Haufen wird eine Lage Reisigbündel angebracht, durch deren Entzünden die Röstung eingeleitet und nach 4 — 6 Wochen beendet zu werden pflegt. Der Bitumengehalt unterstützt das Brennen der Schiefer in hohem Grade, und ihre lockere Beschaffenheit, welche durch die Erhitzung noch zunimmt, erleichtert die Abröstung in dem Maafse, dass dieselbe nach einem Brande beendet ist. Die Aufmerksamkeit der die Röstung beaufsichtigenden Arbeiter muss sogar mehr darauf gerichtet seyn, einer zu starken Röstung vorzubeugen, als eine zu schwache zu verhüten; indem es leicht geschehen kann, dass, bei der verhältnissmäfsig nur geringen Menge vorhandenen Schwefeleisens, zu viel Schwefel entfernt wird, also nicht genug davon zur Kupfersteinbildung zurückbleibt. — Ein eigenthümlicher Röstprocess wird zu Röraas in Norwegen ausgeführt. Die Erze bestehen hier gröfstentheils aus Schwefelkies, in welchem Kupferkies fein eingesprengt vorkommt. Der durchschnittliche Kupfergehalt beträgt ungefähr 4 Procent. Die auf einer Unterlage von Scheitholz zu länglich pyramidalen Haufen aufgeschichteten Erze werden, wie die Mansfelder, durch einmaliges Brennen gut geröstet. Es tritt hierbei aber die eigenthümliche Erscheinung ein, dass man beim Zerschlagen jedes abgerösteten Erzstückes in seiner Mitte einen zusammengesinterten Kern findet, in welchem sich fast der ganze Kupfergehalt des Stückes concentrirt hat. Die Erklärung dieser Thatsache ist sehr einfach. Jedes Erzstück wird allmälig von aufsen nach innen abgeröstet, d. h. der Schwefelkies (oder vielmehr der Schwefel desselben) geräth in Brand und wird hierbei in eine poröse Masse von Eisenoxyd umgewandelt. Bei dieser nach dem Centrum des Stückes fortschreitenden Umwandlung wird das weit schwerer zerlegbare Schwefelkupfer (mit einem Antheile Schwefeleisen) nicht abgeröstet, kommt aber zum Schmelzen und wird als flüssige Masse nach und nach gegen das Innere des Stückes getrieben. Durch einen leicht anzustellenden Versuch kann man sich diese Wirkung veranschaulichen. Bestreicht man das eine Ende eines Papierstreifens mit Talg und zündet denselben an diesem Ende an, so wird beim Fortschreiten der Flamme der flüssige Talg bis zum entgegengesetzten Ende geführt, gleichviel in welcher Lage sich der Papierstreifen während der Verbrennung befindet. In Folge dieser Concentration des Kupfergehaltes in einen Kern kann die ihn umgebende nur sehr wenig kupferhaltige Masse abgeschlagen und ihre Verschmelzung erspart werden. Es bedarf kaum der Andeutung, dass die Kernröstung kein willkürlich hervorzurufender Process, sondern nur die Folge jener eigenthümlichen Erzbeschaffenheit ist. Ueberall, wo Erzstücke abgeröstet werden, welche aus kleinkörnigem Schwefelkies mit fein eingesprengtem Kupferkies be-

stehen, wird eine solche Kernbildung erfolgen. Aufser zu Röraas ist dies zu Agordo in Oberitalien der Fall [1]).

Das Erzschmelzen (Rohschmelzen, Suluschmelzen), d. h. das Schmelzen des gerösteten Erzes zu Kupferstein (Rohstein), wird in Schachtöfen (s. d.) verschiedener Construction ausgeführt. In älterer Zeit wendete man Oefen mit 4—6 Fufs hohen Schächten, sogenannte Krummöfen, allgemein hierzu an. Die bessere Benutzung des Brennmaterials in höheren Schächten hat diese Art der Oefen nach und nach fast ganz verdrängt. Schächte von 16—20 Fufs Höhe sind jetzt die gebräuchlichsten. Weniger einig ist man hinschtlich der zweckmäfsigsten Art des Zumachens, Zustellens dieser Oefen, was jedoch auch kaum von erheblicher Bedeutung seyn dürfte. Auf einigen Hüttenwerken bedient man sich der Tiegel-, auf anderen der Sumpf- und auf noch anderen der Spur-Oefen; auch hat man in neuester Zeit Schachtöfen von ganz ähnlicher Construction wie die der Eisenhohöfen — nur von geringeren Dimensionen — angewandt. Da das geröstete Erz stets mehr oder weniger beträchtliche Quantitäten von Eisenoxyd enthält, so würde bei einem einfachen reducirenden Schmelzen leicht metallisches Eisen erzeugt und dadurch zu wesentlichen Uebelständen Veranlassung gegeben werden. Es ist deshalb nothwendig, das geröstete Erz, wenn es nicht bereits eine hinreichende Menge Kieselerde (in der beigemengten Gebirgsart) enthält, mit Quarz oder doch kieselerdereichen Zuschlägen zu beschicken. Das Eisenoxyd wird im Schachtofen zu Oxydul reducirt, und verbindet sich als solches mit der Kieselerde zu einer leichtflüssigen Schlacke, wenn die vorhandene Menge der letzteren in dem richtigen Verhältnisse zu der des Eisenoxyduls und der anderen Basen steht. Die Erfahrung hat gelehrt, dass eine Schlacke, welche in ihrer Zusammensetzung annähernd einem Bisilicate, nämlich $3\,RO.2\,SiO_3$, gleichkommt, den bei diesem Schmelzprocesse erforderlichen Grad der Leichtflüssigkeit besitzt. Sollte beim Rösten ein Theil Kupferoxyd oder Kupferoxydul entstanden seyn, so wird dies, wenn die Röstung nicht zu weit getrieben wurde, nicht von der Schlacke gelöst, sondern in metallisches Kupfer verwandelt. Das bis zu dem richtigen Grade abgeröstete Erz muss nämlich, aufser Schwefelkupfer und schwefelsaurem Kupferoxyd, stets noch eine gewisse Menge Schwefeleisen, Eisenvitriol u. s. w. enthalten. Beim Zusammenschmelzen von Schwefeleisen mit oxydirtem Kupfer in einem gewissen Verhältnisse, entsteht Eisenoxydul, schweflige Säure und metallisches Kupfer. Während dieser Verschlakkung des zu Eisenoxydul reducirten Eisenoxydes und während des Zusammenschmelzens dieser Schlacke mit den dem Erze beigemengten Gebirgsarten, scheiden sich die in der Beschickung vorhandenen und gebildeten Schwefelmetalle ab, und sammeln sich im unteren Theile des Schachtofens als Kupferstein an. Je nach der Construction des Ofens bleibt der Kupferstein unter einer Schlackendecke entweder im Ofen, bis er daraus abgestochen wird, oder er fliefst nebst der Schlacke unausgesetzt aus dem Ofen und sammelt sich in einer vor demselben angebrachten Vertiefung an. Der Schlacke muss hierbei Gelegenheit gegeben werden, sich vor dem Erstarren von den mechanisch eingeschlossenen Kupferstein-Partikeln zu reinigen. Geht diese Erstarrung zu schnell vor sich, so bleibt ein Theil der letzteren mechanisch in der

[1]) Magazin for Naturvidenskaberne, Bd. IX. S. 331.

Schlacke suspendirt. Hierin besteht der wesentlichste und vielleicht einzige Kupferverlust beim Erzschmelzen. Wirklich verschlacktes, als Oxyd oder Oxydul aufgelöstes Kupfer pflegt die Schlacke dieses Processes nur selten zu enthalten. Nach le Play [1]) hat dies seinen Grund in folgendem Umstande: Eine an Eisenoxydul-Silicat reiche Schlacke besitzt das Vermögen, eine geringe Menge Schwefeleisen aufzulösen, indem sich, wie le Play es nennt, ein Eisenoxydul-Sulfosilicat bildet. Die Gegenwart dieser Verbindung in der Schlacke verhindert die Auflösung des oxydirten Kupfers in derselben, weil das aufgelöste Schwefeleisen sich mit letzterem sogleich in Eisenoxydul und metallisches Kupfer zerlegt.

Das Rösten des Kupfersteins, welches ebenfalls in Haufen oder Stadeln ausgeführt wird, hat dessen möglichst vollständige Oxydation unter Verbrennung und Verflüchtigung seines Schwefelgehaltes zum Zweck. Dies lässt sich oft erst nach 5 — 8 Röstungen (Bränden) annähernd erreichen. Die Bildung einer nicht unbeträchtlichen Menge von Kupfer- und Eisenvitriol nebst den Vitriolen anderer vielleicht vorhandener Metalle (Nickel, Kobalt, Zink u. s. w.), so wie auch von verschiedenen basisch schwefelsauren Metalloxyden, ist hierbei unvermeidlich. Auf einigen Kupferhütten, wie z. B. auf den Mansfeldischen, unterwirft man daher den gerösteten Kupferstein einer Auslaugung zum Zweck der Vitriolgewinnung.

Das Verschmelzen des gerösteten Kupfersteins zu Schwarzkupfer (Schwarzkupferarbeit, Steinschmelzen, Lechschmelzen, Schwarzmachen, Rothkupferschmelzen) geschieht in Schachtöfen von geringerer Höhe als die beim Erzschmelzen gebräuchlichen. Wollte man sich eben so hoher Schächte wie bei letzterem bedienen, so würde man Gefahr laufen, einen Theil des Eisenoxyds zu metallischem Eisen zu reduciren; und zwar bei diesem Processe noch leichter als beim Erzschmelzen, weil der geröstete Kupferstein nicht, wie das geröste Erz, mit Gebirgsarten gemengt ist, durch deren Schmelzen dem Eisenoxydul Gelegenheit zur baldigen Verschlackung gegeben wird. Ueberdies muss die Schwarzkupferarbeit bei einem höheren Temperaturgrade (lebhafterem Gebläsewechsel und stärkerer Windpressung) betrieben werden als das Erzschmelzen, weil es hier darauf ankommt, das weit strengflüssigere Schwarzkupfer zu schmelzen und flüssig zu erhalten; welche hohe Temperatur die Reduction des Eisenoxyduls zu metallischem Eisen in einem hohen Schachte sehr befördern würde. In dem oberen Theile eines solchen Schachtes würde sich metallisches Eisen bilden, welches der auflösenden Wirkung, sowohl der Schlacke, als des Schwarzkupfers, im unteren Schachtraume widerstehend, sich als eine halb geschmolzene Masse — sogenannte Eisensau (s. d.) — abscheiden und den Gang des Ofens mehr oder weniger erschweren müsste. Wegen der beträchtlichen Menge des zu verschlackenden Eisenoxyduls und der Abwesenheit aller Gebirgsart, sind kieselerdereiche Zuschläge bei der Schwarzkupferarbeit noch nöthiger als beim Erzschmelzen. Auch bedient man sich eines Zusatzes der bei letzterem Processe gefallenen (Bisilikat-)Schlacke, welche wegen ihres Ueberschusses an Kieselerde noch eine hinreichend auflösende Wirkung besitzt. Da durch die Röstung des Kupfersteins

[1]) Description des procédés metallurgiques employés dans les pays des Galles pour la fabrication du cuivre, p. 211.

eine vollständige Entfernung des Schwefels aus demselben nicht zu erreichen ist, so kann eine abermalige Steinbildung bei der Schwarzkupferarbeit nicht vermieden werden. Unmittelbar über dem Schwarzkupfer sammelt sich eine dünne Steinschicht an, der sogenannte Dünnstein, welcher, mit gewöhnlichem Kupferstein gemengt, später derselben Zugutmachung, wie letzterer, unterworfen wird. Schwarzkupfer und Dünnstein, welche, je nach der Einrichtung des Ofens, entweder sich innerhalb des Ofens ansammeln und von Zeit zu Zeit daraus abgestochen werden, oder unausgesetzt in eine vor dem Ofen angebrachte Vertiefung (Vorheerd) fliefsen, werden dadurch von einander getrennt, dass man den zuerst erstarrenden Dünnstein vom noch flüssigen Schwarzkupfer abhebt. Letzteres, seiner schützenden Decke beraubt, fängt nun auf seiner Oberfläche ebenfalls an zu erstarren und wird, wie der praktische Ausdruck lautet, in Scheiben gerissen, d. h. die erstarrten scheibenförmigen Schwarzkupferkrusten werden nach und nach abgehoben. Diese Theilung des Kupfers in Scheiben gewährt bei der darauf folgenden weiteren Zugutmachung den Vortheil, dass das Einschmelzen und die dabei vorliegenden Zwecke dadurch erleichtert werden. Das Schwarzkupfer pflegt zu 70 — 90 und mehr Procenten aus Kupfer zu bestehen, aufserdem aber hauptsächlich Eisen, nebst etwas Schwefel und Kohle zu enthalten. Als zufällige Nebenbestandtheile treten zuweilen Antimon, Arsenik, Nickel, Kobalt, Zink, Blei, Silber u. s. w. darin auf. — Bei der Zugutmachung unreiner Kupfererze, namentlich bei solchen, welche Blende, Arsenikkies, Fahlerz, Bleiglanz u. s. w. in beträchtlicher Menge bei sich führen, pflegt man den Kupferstein nicht vollständig abzurösten, sondern nur (in 2 bis 3. Bränden) so weit, dass beim reducirenden Schmelzen desselben kein Schwarzkupfer, sondern abermals ein Stein, der sogenannte Concentrationsstein (Spurstein, Doppellech), gewonnen wird, den man darauf vollständig abröstet und zu Schwarzkupfer verschmelzt. Durch ein solches Concentrations-Schmelzen wird ein gröfserer Theil der fremden Beimengungen verschlackt und also ein reineres Schwarzkupfer erhalten.

Das Gaarmachen des Schwarzkupfers (Heerdgaarmachen) wird gewöhnlich im Gaarherde vorgenommen. Ein Kupfergaarherd besteht in einem massiven Gemäuer, auf dessen oberer Fläche eine sphärische Vertiefung, die Heerdgrube, angebracht ist, welche man in die aus sogenanntem schwerem Gestübe (3 Volumtheilen gepochtem und gesiebtem Thon und 1 Volumtheile Kohlenlösche) bestehende Heerdmasse eingestampft, und durch Auflegen von glühenden Kohlen gehörig abgewärmt und getrocknet hat.

In einer Heerdgrube von 2 Fufs oberem Durchmesser und 8 Zoll Tiefe können 5 — 6 Ctr. Schwarzkupfer eingeschmolzen und gaar gemacht werden. Das Einschmelzen geschieht mittelst eines Gebläses, welches auf die in der Heerdgrube befindlichen Kohlen wirkt, und dadurch die darüber gelegten Kupferscheiben allmälig erweicht und zum Niederfliefsen in die Heerdgrube bringt. Es werden hierbei die niedergegangenen Scheiben so lange durch neue ersetzt, bis das bestimmte Quantum eingeschmolzen ist. Schon während dieses Einschmelzens wird den fremden Beimengungen des Kupfers Gelegenheit zur Oxydation gegeben. Schwefel als schweflige Säure, Arsenik als arsenige Säure, Antimon als Antimonoxyd fangen an sich zu verflüchtigen. An Stellen, wo durch unmittelbare Berührung mit der Kohle oder durch

Einwirkung reducirender Gasarten eine Reduction bei hinreichender Hitze stattfindet, wird auch wohl Zink in metallischer Gestalt verflüchtigt, als Dampf aber bald wieder zu Zinkoxyd oxydirt. Die Fortsetzung dieses Reinigungsprocesses findet durch Einwirkung der Gebläseluft auf das unter einer lockeren Decke von glühenden Kohlen geschmolzene Kupfer statt. Eisenoxyd und die anderen nicht flüchtigen Oxyde scheiden sich in Gemeinschaft mit Kupferoxydul auf der Oberfläche des Kupfers als Gaarschlacke ab, welche von Zeit zu Zeit abgezogen wird. Zinn und Silber lassen sich auf solche Weise nicht aus dem Kupfer entfernen; Zink, Antimon, Arsenik, Nickel und selbst Blei gewöhnlich nur theilweise; Eisen und Schwefel am vollständigsten. Ein durch die erstgenannten Bestandtheile beträchtlich verunreinigtes Schwarzkupfer wird daher durch den Process des Heerdgaarmachens niemals in ein Kupfer von besonderer Güte umzuwandeln seyn. Ein besseres Resultat würde erreicht werden, wenn die unmittelbare Berührung des schmelzenden und geschmolzenen Kupfers mit den glühenden Kohlen vermieden würde. Theils durch diese Berührung, theils durch die Einwirkung einer mehr oder weniger reducirenden Flamme auf die Oberfläche des geschmolzenen Kupfers wird dem eigentlichen Zwecke entgegengearbeitet. Am besten gelingt der Process, wenn das Einschmelzen nicht zu schnell geschieht, sondern wenn das Kupfer tropfenweise den Gebläsestrom passirt und sich hierdurch schon möglichst gereinigt im Heerde ansammelt; denn auf das bereits eingeschmolzene Kupfer geht die oxydirende Einwirkung nur langsam und schwierig vor sich. Der Geschicklichkeit und Umsicht des Arbeiters ist daher bei diesem Processe wie beim Frischen des Eisens der gröfste Theil des Gelingens anheim gegeben. Nicht allein während der ganzen Dauer des Processes hat der Arbeiter seine Aufmerksamkeit auf denselben zu richten, sondern auch den Zeitpunkt abzupassen, in welchem das Kupfer den erreichbaren Grad der Gaare erlangt hat, und nach welchem es nur zur Vermehrung seines Kupferoxydulgehaltes und unnützer Gaarschlacken-Bildung noch ferner im Heerde verweilen würde. Als Erkennungsmittel dient hierbei die Gaarprobe, welche mittelst des Gaareisens (s. d.) ausgeführt wird, zur richtigen Beurtheilung aber viel Uebung fordert.

Die Unvollkommenheiten des Gaarmachens in Heerden haben zu dem Gaarmachen im Flammofen geführt. Es giebt zwei Arten dieses letzteren, nämlich im Spleifsofen und im Englischen Flammofen. Der Spleifsofen oder grofse Kupfergaarheerd ist von ganz ähnlicher Einrichtung wie ein Treibeheerd (s. Silber, Gewinnung). Wie dieser ist er mit einer sogenannten Haube versehen, welche ein flaches Kuppelgewölbe über dem runden oder elliptischen, muldenförmig vertieften Heerde bildet. Wegen des beim Gaarprocess erforderlichen höheren Hitzgrades ist diese Haube jedoch nicht, wie am Treibeheerd, beweglich, sondern aus feuerfesten Backsteinen aufgeführt. Auf einer Seite der Feuerung, dicht neben derselben, münden zwei Düsen ein, durch welche die zur Oxydation nöthige Luft eingeblasen wird. Die Heerdmasse besteht entweder aus schwerem Gestübbe oder aus einem Gemenge von Thon und Sand. Je nach der Gröfse eines solchen Spleifsofens werden 30—60 Ctr. Schwarzkupfer auf einmal in denselben eingetragen und gaar gemacht. Das Verfahren hierbei ist ganz analog dem Gaarmachen im kleinen Gaarheerde. Wegen der weit vollkommneren Oxydation wird ein reineres heerdgaares Kupfer erhalten, zugleich aber

allerdings auch eine gröfsere Menge Kupfer als Oxydul verschlackt. Sobald die Gaare erreicht ist, sticht man das flüssige Kupfer in zwei dicht neben dem Spleifsofen angebrachte Heerde, Spleifsheerde, ab, um es hier zu Scheiben zu reifsen, zu spleifsen. — Das Gaarmachen im englischen Flammofen wird im folgenden Abschnitte beschrieben werden.

Nur bei sehr reinem Schwarzkupfer, wie dasselbe auf einigen Hüttenwerken gewonnen wird, würde es nicht zweckmäfsig seyn, den Heerdgaarprocess gegen das Gaarmachen im Flammofen zu vertauschen, weil in diesem Falle die Heerde hinreichende Dienste leisten und geringeren Kupferverlust, als die Flammöfen, zur Folge haben.

Das Hammergaarmachen des heerdgaaren Kupfers wird in ganz ähnlichen Heerden wie der vorhergehende Process ausgeführt. Die Scheiben des heerdgaaren Kupfers, welche durch Aufgiefsen von Wasser auf die geschmolzene Masse desselben und Abheben der erstarrten Krusten (Scheibenreifsen) erhalten wurden, schmilzt man auf ähnliche Weise, wie zuvor beschrieben, ein, richtet jedoch sein Augenmerk auf eine mehr reducirende Wirkung dieses Niederschmelzens, um dem Hauptzwecke desselben — Reduction des vorhandenen Kupferoxyduls — zu entsprechen. Wenn dieser Process auch weniger schwierig, als der des Heerdgaarmachens ist, so erfordert er dennoch ebenfalls geübte und aufmerksame Arbeiter, weil es sonst leicht geschehen kann, dass das vermeintlich hammergaare Kupfer entweder noch kupferoxydulhaltig ist (übergaares Kupfer) oder einen Antheil an Kohle aufgenommen hat (zu junges Kupfer), wodurch in beiden Fällen seine Brauchbarkeit beeinträchtigt werden würde. Die beste Art, den Grad der Gaare des eingeschmolzenen Kupfers zu untersuchen, ist die besonders in England gebräuchliche, von welcher im folgenden Abschnitte die Rede seyn wird.

Sowohl in Bezug auf das heerdgaare als auf das hammergaare Kupfer sehe man ferner den Artikel Gaarkupfer.

II. Gewinnung des Kupfers durch den Flammofenprocess.

(Englische Methode.)

Der grofse Reichthum Englands an dem für den Flammofenprocess geeignetsten Brennmaterial, der Steinkohle, war wohl die erste Veranlassung, die ältere Methode der Kupfergewinnung gegen eine neuere, die Zugutmachung durch Schachtöfen gegen die durch Flammöfen zu vertauschen. Mit dieser, in Bezug auf englische Verhältnisse, vortheilhaften ökonomischen Seite, verbindet die neuere Methode zugleich einige Vorzüge von allgemeinerer Wichtigkeit, deren im Folgenden Erwähnung geschehen wird. Die Principien, welche der englischen Zugutmachungsart zu Grunde liegen, sind im Wesentlichen von denen der continentalen nicht verschieden; die Abweichungen, welche dabei vorkommen, sind hauptsächlich nur durch die Verschiedenheiten des Flammofenprocesses von denen des Hohofenprocesses bedingt. Die Erze werden zuerst geröstet und darauf zu Rohstein verschmolzen; den Rohstein röstet man nur so weit, dass er bei seiner reducirenden Schmelzung abermals einen Rohstein — Concentrationsstein — giebt, welcher ebenfalls nicht ganz abgeröstet, sondern zu einem zweiten Concentrationsstein verschmolzen zu werden pflegt. Erst durch Röstung und Verschmelzung des letzteren wird Schwarzkupfer, aus diesem aber durch einen einzigen Process sogleich hammergaares Kupfer gewonnen. Bei Verarbeitung sehr armer und unreiner Erze wird auch der zweite Concentrationsstein

nicht sogleich auf Schwarzkupfer verschmolzen, sondern ein drittes, viertes, mitunter sogar mehrmaliges Concentrationsschmelzen angewendet.

Das Rösten der Erze weicht, bei Anwendung von Stuferzen (wie z. B. auf der Insel Anglesea), nicht von dem bei der continentalen Methode gebräuchlichen Verfahren ab. Die durch nasse Aufbereitung, d. h. Pochen und Waschen, aus ärmeren Kupfererzen gewonnenen Schliche werden dagegen in Flammöfen geröstet, und derselben Röstungsart bedient man sich bei den durch Walzwerke zerkleinerten Stuferzen. Die hierzu dienenden Flammöfen haben auf allen englischen Kupferhütten eine sehr ähnliche Construction. Die nähere Einrichtung derselben liegt unserem Zwecke zu fern, als dass dieselbe hier ein Gegenstand der Betrachtung werden könnte. Nur Folgendes davon dürfte Erwähnung verdienen.

Der Heerd der Röst-Flammöfen ist von elliptischer Gestalt, mit Durchmessern von ungefähr 18 Fufs und 15 Fufs; die Feuerbrücke ist 2 Fufs breit und mit einem zu ihrer Abkühlung dienenden Kanal versehen. An jeder der beiden langen Seiten des Ofens sind zwei Thüröffnungen (Arbeitsöffnungen) angebracht; zuweilen auch noch eine fünfte der Fuchsseite gegenüber (s. Flammofen). In einen solchen Ofen werden 60—70 Ctr. Schliche oder gewalzte Erze auf einmal eingetragen oder vielmehr durch zwei im Ofengewölbe befindliche 8 □Zoll grofse Oeffnungen, mittelst darüber angebrachter eiserner Trichter auf den Heerd geschüttet, und hier geebnet und gleichmäfsig über die ganze Heerdfläche vertheilt. Die Röstzeit währt zwölf Stunden. Man steigert während derselben die Feuerung allmälig, jedoch so, dass auch gegen das Ende derselben noch keine Zusammensinterung oder gar theilweise Schmelzung eintritt. Durch fortgesetztes Rühren mit eisernen Rührhaken wird einer solchen schädlichen Wirkung entgegengearbeitet, und dem Erze zugleich Gelegenheit zur zweckdienlichen Oxydation gegeben.

Zum Erzschmelzen, nämlich dem Verschmelzen des gerösteten Erzes zu Kupferstein, *coarse metal*, wendet man andere Flammöfen an, als zum Erzrösten. Diese Schmelz-Flammöfen sind kleiner als die Röstöfen, haben weniger Thüröffnungen und keinen ebenen, sondern einen muldenförmig vertieften Heerd zur Ansammlung des flüssigen Rohsteins. Auf den Svanseaer Kupferhütten wird das Erzschmelzen in der Art vorgenommen, dass man etwa 30 Ctr. geröstetes Erz durch die Thüröffnungen auf den Heerd bringt, hier gleichförmig ausbreitet und mit einer Schicht Schlacke (von dem Verschmelzen des gerösteten Kupfersteins) bedeckt. Die Arbeitsöffnungen werden darauf gänzlich verschlossen und mit Lehm verstrichen, um jeden Luftzutritt durch dieselben zu verhindern. Durch fleifsiges und starkes Schüren wird die Beschickung bald zum Schmelzen gebracht. Ist der flüssige Zustand eingetreten, so wird die Arbeitsthür geöffnet und durch lebhaftes Umrühren die möglichst vollständige Sonderung des Kupfersteins von der Schlacke bewirkt. Darauf entfernt man die flüssige Schlacke mittelst einer eisernen Kratze durch die Arbeitsöffnung aus dem Ofen, giebt eine neue Quantität Erz auf, und verfährt wie früher. Dieses Nachtragen wird so oft wiederholt, bis sich der muldenförmig vertiefte Heerd mit Kupferstein gefüllt hat, was nach dem dritten Einsatze der Fall zu seyn pflegt, worauf man den Kupferstein durch die Stichöffnung in einen vor dem Ofen angebrachten Wasserbehälter fliefsen lässt, um ihn zu granuliren und dadurch zur folgenden Röstung geschickter zu machen. — Aus dem beschriebenen

Verfahren ersieht man, dass es bei diesem Flammofenprocesse darauf abgesehen ist, die unter gewöhnlichen Umständen mehr oder weniger oxydirende Wirkung des Flammofens in eine möglichst reducirende zu verwandeln. Durch das starke Schüren bei verschlossenen Arbeitsöffnungen wird der Ofen mit reducirenden Gasarten angefüllt, welche durch die lockere Schlackenschicht bis zu dem gerösteten Erze dringen und auf dasselbe einwirken. Dieser Einwirkung wird jedoch durch die eintretende Schmelzung jener Schlacke eine Gränze gesetzt; noch vor Beendigung der Reduction verhindert die geschmolzene Schlacke fast jede fernere Wirkung der reducirenden Gasarten auf das geröstete, theilweise reducirte Erz, welches, aufser Gebirgsart, hauptsächlich Eisenoxyd, Eisenoxydul, Schwefeleisen, schwefelsaures Eisen, Kupferoxyd, Kupferoxydul, Schwefelkupfer, schwefelsaures Kupfer enthält. Möglicherweise ist die Reduction beim Schmelzen der Schlacke schon so weit vorgeschritten, dass vorzugsweise nur Eisenoxydul, Schwefeleisen, Kupferoxydul und Schwefelkupfer vorhanden sind. Wie dem aber auch sey, man sollte glauben, dass bei der Berührung einer solchen Masse mit der kieselerdereichen Schlacke, Kupferoxydul in mehr oder weniger beträchtlicher Menge verschlackt werden müsste. Aus Gründen, wie sie bereits bei dem Erzschmelzen in Schachtöfen angeführt wurden, ist dies nicht der Fall. Kupferoxyd oder Kupferoxydul, welches mit Schwefeleisen in Contact kommt, wird durch dasselbe zu metallischem Kupfer reducirt, während sich dabei das seines Schwefels beraubte Eisen oxydirt. Aber nicht allein in dem noch ungeschmolzenen Erze und in dem bereits geschmolzenen Kupferstein, sondern sogar, wie ebenfalls oben erwähnt, auch in der Schlacke ist Schwefeleisen, als Eisenoxydul-Sulfosilicat, vorhanden, so dass folglich dem Kupfer jeder Weg zur Verschlackung abgeschnitten ist. Das Vorhandenseyn einer gewissen Menge Schwefeleisen bei diesem Processe stellt sich daher als Nothwendigkeit heraus; und zwar ist das Schwefeleisen bei dem Erzschmelzen in Flammöfen ein noch nothwendigeres Reductionsmittel, als bei diesem Schmelzen in Schachtöfen. Bei letzterem ist das Erz auf seinem ganzen Wege durch den Schacht der Einwirkung der reducirenden Gasarten ausgesetzt, bei ersterem dagegen einer weit unvollkommneren, durch die baldige Bildung der flüssigen Schlackenschicht unterbrochenen Wirkung derselben. Das vorgedachte lebhafte Umrühren der geschmolzenen Massen dient nicht blofs zur mechanischen Förderung der Kupfersteinabsonderung, sondern auch zur möglichst ausgedehnten Wirkung des Schwefeleisens.

Das Rösten des Kupfersteins, *calcining of coarse metal*, geschieht auf den meisten englischen Kupferhütten in denselben Flammöfen, in denen das Erz geröstet wurde. Auf der Insel Anglesea, wo man die Stuferze in Haufen abröstet, wendet man dazu dieselben Flammöfen an, in denen später, nach zweckmäfsiger Veränderung des Heerdes, die Verschmelzung des gerösteten Kupfersteins vorgenommen wird. Nach dem Svanseaer Verfahren machen 60 — 70 Ctr. granulirter Kupferstein eine Ofenbeschickung (*charge*) aus. Bei der Röstung derselben muss, wegen gänzlicher Abwesenheit von Gebirgsart und in Folge davon leichter eintretender Sinterung und Schmelzung, mit noch gröfserer Vorsicht und langsamerer Steigerung des Hitzgrades als beim Erzrösten verfahren werden. Der Röstprocess pflegt daher auch vor Ablauf von 24 Stunden nicht beendet zu seyn. Die chemischen Vorgänge sind dieselben wie die beim entsprechenden Processe der conti-

nentalen Methode; in der Regel aber bezweckt und erhält man ein weniger abgeröstetes Product, weil die Entfernung einer zu beträchtlichen Menge des Schwefels die oben erwähnten Concentrations-Schmelzen nicht — oder doch nur mit Kupferverlust — gestatten würde. Je unreinere und ärmere Erze man verarbeitet, je mehrmalig dieselben daher einem Concentrations-Schmelzen unterworfen werden sollen, desto weniger vollkommen darf die Abröstung des Kupfersteins geschehen. Nur in selteneren Fällen wendet man ein einziges, gewöhnlich ein mehrmaliges Concentrations-Schmelzen an; niemals aber wird in England aus dem gerösteten Kupferstein unmittelbar Schwarzkupfer erzeugt.

Die Concentrations-Arbeit, nämlich sowohl das Verschmelzen des gerösteten Kupfersteines zu einem Concentrationsstein, als auch die ein- oder mehrmalige Wiederholung dieser Operation, geschieht in denselben Flammenöfen, in denen die Reduction des gerösteten Erzes ausgeführt wurde. Wir wollen annehmen, dass, wie häufig der Fall, eine zweimalige Concentration vorgenommen werden soll. Der Gang der Arbeit ist alsdann folgender: Eine Partie von ungefähr 20 Ctr. geröstetem Kupferstein wird auf dem muldenförmig vertieften Schmelzheerde ausgebreitet und mit einer Schicht Schlacke von dem nächstfolgenden Schmelzprocesse (der zweiten Concentrations-Arbeit) bedeckt. Diese Schlacken enthalten aufser Eisenoxydul eine nicht unbeträchtliche Menge Kupferoxydul; durch ihr Verschmelzen mit einer immer noch schwefelreichen Beschickung wird die — wenigstens theilweise — Reduction des Kupferoxyduls bewirkt. Auch andere kupferhaltige Schmelzproducte (Gekrätze) pflegt man zuzusetzen, namentlich Stücke von schadhaft gewordenen Heerdsohlen, welche zugleich durch ihren hohen Kieselerdegehalt von guter Wirkung auf den Gang des Processes sind. Nach einem 5—6stündigen Schmelzen bei verschlossener Arbeitsthür wird letztere geöffnet, die Schlacke abgezogen und der Stein zur Granulation in einen Wasserbehälter fliefsen gelassen. Dieser granulirte erste Concentrationsstein heifst *fine metal*. Die gebildeten eisenoxydulreichen Schlacken, welche von krystallinischer, der Eisenfrischschlacke ähnlicher Beschaffenheit sind, werden entweder als Zuschlag beim Erzschmelzen gebraucht, oder, zur möglichsten Abscheidung ihres Kupfergehaltes, für sich reducirend verschmolzen. Das *fine metal* wird darauf abermals geröstet und zu dem zweiten Concentrationsstein, *coarse copper*, reducirt, welcher keiner Granulation unterworfen, sondern in einen Sandheerd abgelassen und nachher in Stücke zerschlagen wird. Soll dagegen, in Folge günstiger Beschaffenheit der Erze, nur eine einmalige Concentrations-Arbeit vorgenommen werden, so findet keine Granulation statt; der Stein wird sogleich in einen Sandheerd abgestochen, und heifst alsdann *blue metal*. Die weitere Verarbeitung des letzteren und die des *coarse copper* weichen nicht wesentlich von einander ab. Bei einer mehr als zweimaligen Concentration werden die zuerst fallenden Steine granulirt, der zuletzt erhaltene dagegen ebenfalls nicht. Man granulirt nämlich nur solche Steine, welche einer besonderen Röstung, *calcining*, im Röstflammofen unterworfen werden sollen; warum dies geschieht, findet man in dem folgenden von der Schwarzkupferarbeit handelnden Abschnitte angegeben. Auf der Insel Anglesea, wo man sehr arme und schwefelkiesreiche Erze verschmelzt, bedient man sich mit gutem Erfolge einer 5—6maligen Concentration, welche jedoch in der Art abweichend von der hier beschriebenen ausgeführt wird, dass

man die Processe der Röstung und Schmelzung nicht von einander trennt, sondern den bis zu einem gewissen Grade gerösteten Stein, ohne ihn aus dem Ofen zu ziehen, sogleich zur Schmelzung bringt.

Die Schwarzkupferarbeit. Welche der vorgedachten Arten der Concentration auch angewendet worden sey, das endliche Product derselben ist ein schwefelarmer Stein, *blue metal*, oder ein noch schwefelärmerer, *coarse copper*, welcher letztere bereits als ein unreines Schwarzkupfer zu betrachten ist. Zur weiteren Zugutmachung dieses Productes ist zunächst eine nochmalige Röstung erforderlich, die aber nicht von der darauf folgenden Schmelzung getrennt ausgeführt wird. Der zu kleinen Stücken zerschlagene Concentrationsstein, in einer Quantität von 24 — 30 Ctr., wird in den zur Schmelzung vorbereiteten Flammofen (mit muldenförmigem Heerd) eingetragen, und hier längere Zeit einer oxydirenden Hitzwirkung ausgesetzt, bei welcher noch keine Schmelzung erfolgt. Erst gegen das Ende der 12—24 Stunden dauernden Operation geräth die Masse in Fluss, und wird auch in diesem Zustande noch chemisch verändert, bis sie in Schwarzkupfer von normaler Beschaffenheit umgewandelt ist. Jene Art des, der Schmelzung unmittelbar vorhergehenden Röstens eines zerstückten (nicht granulirten) Kupfersteins nennt man *roasting*, zum Unterschiede von der früher beschriebenen, vollkommneren Röstungsart, *calcining*. Der Grund, aus welchem man sich hier der Röstung, *roasting*, anstatt der bei früheren Processen angewendeten Calcination, *calcining*, bedient, liegt im Zwecke der Schwarzkupferarbeit. Der hierzu angewendete Stein ist sehr kupferreich; wollte man denselben durch eine besondere Calcination möglichst vollständig abrösten, so würde die geröstete Masse gröfstentheils aus Kupferoxyd, Kupferoxydul, Eisenoxyd und den Oxyden der anderen, nur in geringen Mengen vorhandenen fremden Metalle bestehen. Bei der darauf folgenden reducirenden Schmelzung wäre nicht allein ein bedeutender Kupferverlust durch Verschlackung, sondern auch die Reduction einer beträchtlichen Quantität Eisenoxyd unvermeidlich. Man würde also bei gröfserem Zeit- und Kostenaufwande ein sehr unreines Schwarzkupfer erhalten. Durch die unvollkommnere Röstung, *roasting*, wird dagegen ein Gemenge von Oxyden, Schwefelmetallen und schwefelsauren Salzen gebildet, welche bei der später eintretenden Schmelzung in der Art auf einander einwirken, wie bereits früher mehrmals erwähnt. Aus Schwefeleisen und oxydirtem Kupfer entstehen schweflige Säure, oxydirtes Eisen und metallisches Kupfer. Eisenoxydul, Eisenoxyd, Kupferoxydul und die Oxyde anderer beigemengter Metalle, nebst etwas Kieselerde (zu deren Aufnahme die Ofenwände und der Heerd stets Veranlassung geben) bilden eine Schlacke, welche sich auf der Oberfläche des geschmolzenen Schwarzkupfers ausscheidet und vor dem Ablassen des letzteren davon entfernt wird. Wegen ihres Kupferreichthums wird diese Schlacke als Zuschlag bei der Concentrationsarbeit verwendet. Das von seiner Schlackendecke befreite Kupfer lässt man in Sandformen fliefsen, in denen es mit mehr oder weniger blasiger Oberfläche erstarrt. Auch auf dem Bruche pflegt dasselbe viele eingeschlossene Blasen zu zeigen und dadurch ein bienenzellartiges Ansehen zu erhalten. Aus diesem Grunde nennt man es in England *blistered copper*.

Die zum Gaarmachen des Schwarzkupfers dienenden Flammöfen (*refining furnaces*) sind von den bei den vorhergehenden Schmelzprocessen angewendeten Oefen im Wesentlichen nur dadurch

verschieden, dass sie ein höheres Flammengewölbe besitzen, und dass der Heerd gegen die Vorderseite des Ofens hin, dem Fuchs gegenüber, geneigt ist (s. Flammofen). Wie bei jenen anderen Schmelzprocessen besteht der Heerd auch hier aus einer etwa 30 Zoll dicken Sandschicht. In der Nähe der Vorderwand ist darin eine 6 Zoll tiefe Aushöhlung, der Sumpf, angebracht, aus welcher das gaar gemachte Kupfer ausgeschöpft und in Formen gegossen wird. Im Grundriss hat der Heerd eine elliptische Gestalt; sein gröfster Durchmesser beträgt 11 Fufs, sein kleinster 7—$7\frac{1}{2}$ Fufs. Jedoch sind diese Dimensionen nicht constant, und man hat Flammöfen, in denen 60 Ctr., und andere in denen bis gegen 100 Ctr. auf einmal gaar gemacht werden können. Das in Formen gegossene Rohkupfer wird auf den Heerd gesetzt und das Schüren in dem Maafse betrieben, dass nach 6 Stunden die Schmelzung beginnt und nach 10 Stunden alles Kupfer eingeschmolzen ist. Hat hierbei der Ofen die erforderliche Temperatur erreicht, so wird die auf der Oberfläche des flüssigen Kupfers ausgeschiedene Schlackenschicht abgezogen und zugleich mit einem eisernen Löffel eine Probe geschöpft, welche man in eine eiserne Form zu einer kleinen quadratischen Stange, dem Probezain, ausgiefst. Derselbe wird in einen Schraubstock gespannt und zerbrochen; das mehr oder weniger rothe Ansehen und überhaupt die ganze Beschaffenheit der Bruchfläche giebt ein Anhalten zur Beurtheilung, ob der Oxydationsprocess lange genug fortgesetzt ist, und ob nun die Reduction ihren Anfang nehmen kann. Durch das oxydirende Schmelzen sind die letzten Antheile fremder Beimengungen, namentlich Eisen und Schwefel, aus dem Kupfer entfernt, und Eisenoxyd, Kupferoxydul nebst den Oxyden anderer Metalle als Schlackenschicht abgesondert worden. Ein Theil des gebildeten Kupferoxyduls hat sich jedoch nicht auf diese Weise ausgeschieden, sondern derselbe ist in dem flüssigen Kupfer aufgelöst, welches sich dadurch im Zustande der Heerdgaare befindet. Wie bereits oben bemerkt, unterscheidet sich die englische Methode des Gaarmachens von der continentalen dadurch, dass das Hammergaarmachen, d. h. die Reduction jenes beigemengten Kupferoxyduls, nicht als ein besonderer Process, sondern nur als eine Abtheilung eines solchen vorgenommen wird. Sobald daher das Kupfer den Zustand der Heerdgaare angenommen hat, schreitet man sogleich zur Reduction, die dasselbe in den Zustand der Hammergaare bringt. Man bewirkt dies durch Aufschütten einer Schicht Holzkohlenpulver auf das flüssige Kupfer und durch fortwährendes Umrühren (*poling*) desselben mittelst einer hölzernen Stange. Indem sich letztere hierbei verkohlt und einen Strom reducirender Gase entwickelt, und indem auch die Oberfläche des Kupfers durch die, sobald nöthig, erneute Kohlenschicht stets einer reducirenden Wirkung ausgesetzt ist, so vermindert sich der beigemengte Kupferoxydulgehalt allmälig und das Kupfer nähert sich der Hammergaare. Durch fast ununterbrochen genommene Zainproben erhält man Aufschluss über die Beschaffenheit desselben. So wie ein solcher Probezain die erforderliche Festigkeit und Geschmeidigkeit des Kupfers darthut und auf seiner Bruchfläche eine lichtrothe Farbe, seidenartigen Glanz und ein feines, gleichförmiges Korn zeigt, ist der angemessene Grad der Hammergaare erreicht; das Umrühren wird nun sogleich eingestellt, und zum Ausschöpfen des gaaren Kupfers geschritten. Ein noch länger fortgesetztes Umrühren würde dahin wirken, dass das Kupfer Kohlenstoff in sich aufnähme und dadurch mehr oder weniger

schlechte Eigenschaften erlangte. Zum Ausschöpfen bedient man sich eiserner, mit Thon überzogener Kellen, mittelst deren man das Kupfer in eiserne Formen zu Barren oder Zainen giefst. Das zur Messingbereitung bestimmte Kupfer wird granulirt. Bei dem Giefsen in Formen zeigt das Kupfer zuweilen die Eigenthümlichkeit des sogenannten Steigens. Kurz vor seinem Erstarren in der Form tritt nämlich eine plötzliche Gasentwickelung ein, während welcher es von der Erstarrung überrascht wird, so dass das erstarrte Kupfer eine mehr oder weniger poröse, blasige Masse bildet. Nicht allein wegen dieser Beschaffenheit verursacht solches Kupfer bei seiner Verarbeitung, namentlich beim Ausstrecken, grofse Schwierigkeiten, sondern es scheint zugleich stets einen geringeren Grad der Geschmeidigkeit zu besitzen. Dass die Ursache des Steigens in einer Sauerstoffaufnahme des stark erhitzten geschmolzenen Kupfers liegt, welche jene spätere Gasentwickelung zur Folge hat, gewinnt durch das ähnliche Verhalten — das sogenannte Spratzen — des Silbers viel Wahrscheinlichkeit. Nähere Untersuchungen über dieses auch in wissenschaftlicher Hinsicht interessante Verhalten mangeln bis jetzt. Die Erfahrung hat gelehrt, dass das Steigen sich zuweilen, trotz aller angewendeten Vorsicht, nicht verhindern lässt, während wieder in anderen Fällen das Kupfer keine grofse Neigung dazu zu besitzen scheint. Als wirksamstes Mittel zu seiner Verhinderung wird von vielen Praktikern die bis zu einem gewissen Grade vorgeschrittene Abkühlung desselben vor dem Ausschöpfen und Ausgiefsen in die Formen angesehen. Die ganze Zeitdauer eines Gaarprocesses nach der englischen Methode beläuft sich auf ungefähr 20 Stunden; das 10 Stunden nach seinem Anfange beginnende Umrühren pflegt gegen 4 Stunden fortgesetzt zu werden, und die übrige Zeit mit Abkühlen des Kupfers bis zur Annahme der zum Ausschöpfen geeigneten Temperatur, mit der Operation des Barren- und Zaingiefsens u. s. w. zu verfliefsen.

Aus der gegebenen Beschreibung der englischen Methode der Kupfergewinnung ergiebt sich zur Genüge, dass dieselbe im Wesentlichen auf denselben Principien beruht wie die continentale, namentlich wie diejenige Art derselben, bei welcher man sich eines Concentrationsschmelzens bedient. Nur darin findet eine Abweichung statt, dass die Reduction des oxydirten Kupfers bei der englischen Methode im Ganzen mehr durch die gedachte Einwirkung der Schwefelmetalle (besonders des Schwefeleisens) geschieht, als durch Reduction mittelst des Brennmaterials, wie letzteres bei der continentalen Methode der Fall ist. Der Effect dieser verschiedenen Wirkungen bleibt aber derselbe. Eine nicht zu starke Abröstung der Erze und Steine stellt sich hiernach bei der englischen Methode noch nothwendiger heraus, als bei der continentalen. Erstere ist, theils wegen des längeren Processes, theils wegen der oxydirenden Wirkung der Flammöfen und noch mancherlei anderer mit diesen Oefen zusammenhängender Umstände, im Allgemeinen mit gröfseren Kupferverlusten verbunden, als die continentale; dieselben Ursachen aber, welche dies veranlassen, wirken auf die Erzeugung eines reineren Kupfers hin, indem den beigemischten fremden Metallen eine günstigere und anhaltendere Gelegenheit zur Oxydation und Verschlackung gegeben wird. Auch verhindert die Anwendung von Flammöfen, dass das Kupfer durch Substanzen verunreinigt wird, welche bei den Schachtöfen durch die Asche des Brennmaterials in dasselbe gebracht werden. Die englische Methode des Gaarmachens endlich ist ein in

mehrfacher Hinsicht vollkommnerer Process, als die auf dem Continent gebräuchliche. In Bezug auf alle diese Vergleichungen ist jedoch zu erinnern, dass sowohl locale als ökonomische Verhältnisse bei der Entscheidung über den Vorzug einer dieser Methoden von sehr erheblichem Einfluss seyn können [1]).

Eine ausführlichere, mit interessanten wissenschaftlichen Forschungen verbundene Beschreibung der englischen Methode auf ihrem gegenwärtigen Standpunkte, hat Le Play in seinem Werke *Description des procédés métallurgiques employés dans les pays des Galles pour la fabrication du cuivre* gegeben. Aeltere Beschreibungen dieser Art haben besonders Vivian [2]) und Dufrénoy und Elie de Beaumont [3]) geliefert.

III. Gewinnung des Cementkupfers.

An einigen Orten benutzt man kupfervitriolhaltige Grubenwässer zur Abscheidung des in ihnen vorhandenen Kupfers, indem man metallisches Eisen mit denselben in Contact bringt. Dies ist z. B. der Fall auf den Kupfergruben der Insel Anglesea und zu Schmölnitz in Ober-Ungarn. An ersterem Orte werden jene in sehr bedeutender Menge vorhandenen Wässer mit Hülfe von Pferdegöpeln (zur Speisung einer Dampfmaschine fehlt es an süfsem Wasser) zu Tage gehoben, und hier zunächst zur Klärung in ein grofses Bassin gebracht. Es setzt sich dabei viel basisch-schwefelsaures Eisenoxyd ab, welcher von der Zersetzung des zugleich vorhandenen Eisenvitriols herrührt und zur Bereitung von gelbem und rothem Eisenocker benutzt wird. Aus dem Klärungs-Bassin leitet man die schwache Lauge in die Cementgruben (*iron pits*), von denen mehrere Hunderte im Betriebe stehen, und in welchen sich stets eine Menge gegossenes und geschmiedetes Eisen befindet. Indem nun die Lauge nach und nach mehrere Systeme solcher Gruben passirt und in jedem derselben, unter öfterem Umrühren, längere Zeit verbleibt, wird ihr Kupfergehalt allmälig ausgefällt oder doch so weit vermindert, dass sie aus den letzten Cementgruben als nicht mehr nutzbar abgelassen werden kann. Auf dem Boden der Laugensümpfe sammelt sich hierbei ein hauptsächlich aus basisch schwefelsaurem Eisenoxyd und metallischem Kupfer bestehender Schlamm an, welcher, zu Batzen geknetet, in einem besonderen Ofen bei Flammenfeuer getrocknet wird. Die reichsten Schlämme enthalten bis zu 50 Proc. Kupfer; als Durchschnittsgehalt aller Schlämme ergiebt sich etwa 15 Procent. Der getrocknete Schlamm wird nicht für sich verarbeitet, sondern bei der Verschmelzung von Kupfererzen — und zwar beim ersten Concentriren des Kupfersteins — zugesetzt. Die Kupferproduction aus solchen Schlämmen auf der Insel Anglesea ist bedeutend; allein auf einer der daselbst befindlichen Gruben, der Monagrube, werden jährlich 12—15000 Ctr. Schlämme gewonnen, aus denen man 1600 — 2000 Ctr. Gaarkupfer darstellt. So waren wenigstens die Verhältnisse vor etwa 20 Jahren; wie sich dieselben in neuerer Zeit gestaltet haben, dürfte nicht zur öffentlichen Kenntniss gelangt seyn. Noch beträchtlicher ist die Pro-

[1]) C. Ström, Parallel between the British and the Continental methods of copper smelting, in The Mining Review, Nro. VII.

[2]) Annal. of Philos. New series, V. p. 113.

[3]) Annal. des mines, XI. p. 207. — Karst., Arch. XIII. S. 168.

duction von Cementkupfer zu Schmölnitz. Hier befindet sich eine grofse Anzahl alter, zum Theil gänzlich zu Bruche gegangener Kupfergruben, in denen bedeutende Massen ärmerer Kupfererze unabgebaut geblieben sind, deren gewöhnliche bergmännische Gewinnung nicht lohnend seyn würde. Da nur geringe Grubenwässer vorhanden sind, so leitet man künstlich Wasser in diese alten, zum Theil sehr tief unter der Thalsohle stehenden Baue, und pumpt dasselbe, als schwache Vitriollauge (Cementwasser) durch zwei Wasserhebungsmaschinen wieder heraus. Auch die in der Gegend von Schmölnitz angehäuften aufserordentlich grofsen Grubenhalden werden durch eine solche Bewässerung ausgelaugt. Der Process der Kupferausfällung durch metallisches Eisen geschieht in ganz ähnlicher Weise wie auf Anglesea. Die Anlage der Laugensümpfe (Cementgruben) ist durch ein schwach abschüssiges Terrain in der Schmölnitzer Gegend sehr begünstigt. Die reichsten der hier gewonnenen Cementschlämme halten bis gegen 70 Procent Kupfer. Diese und die mittleren Sorten werden beim Verschmelzen des gerösteten Rohsteins zugesetzt, also sogleich zu Schwarzkupfer verschmolzen; die ärmste Sorte dagegen verwendet man beim Erzschmelzen. Erfahrungsmäfsig gebraucht man zu Schmölnitz wenigstens 200 Ctr., mitunter selbst bis zu 250 und 280 Ctr. geschmiedetes Eisen zur Erzeugung von 100 Ctr. Schwarzkupfer, also weit mehr, als nach der Theorie (die Atomgewichte des Eisens, 350, und des Kupfers, 396, sind nicht sehr verschieden von einander) erforderlich seyn sollte. Dies hat seinen Grund zum Theil darin, dass die Cementwässer schwefelsaures Eisenoxyd und freie Schwefelsäure enthalten. Durch Anwendung von Roheisen anstatt Schmiedeeisen wird der Process sehr verzögert, und überdies wird von ersterem eine noch gröfsere Quantität (etwa 300 Ctr. auf 100 Ctr. Schwarzkupfer) erfordert, und die Cementwässer werden nicht so vollständig entkupfert. Das weifse Roheisen zeigt sich hierbei noch weniger wirksam als das graue. — Bei der Entsilberung von Erzen und Steinen durch die Extraction (s. Silber, Gewinnung), bei der Goldscheidung (s. d.) und auf einigen Eisenvitriolwerken wird Cementkupfer als Nebenproduct gewonnen. *Th. S.*

Kupferäther heifst eine Auflösung von Kupferchlorid in gewöhnlichem Schwefeläther, welche früher bisweilen als Medicament benutzt wurde, jetzt aber nicht mehr gebräuchlich ist. *V.*

Kupferalaun, *Lapis divinus, Lapis ophthalmicus St. Yves*, ist ein pharmaceutisches Präparat, welches durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Grünspan oder Kupfervitriol, Salpeter und Alaun dargestellt wird. Nach dem Schmelzen wird noch etwas Kampfer hinzugesetzt und dann das Ganze auf ein kaltes Blech gegossen. Der Kupferalaun stellt eine bläulichgrüne Masse dar, welche sich in Wasser auflöst und in solcher Auflösung hauptsächlich zu Augenwasser angewendet wird. *Wp.*

Kupferamalgam s. **Amalgam**, Suppl.

Kupferantimonglanz. Nach H. Rose[1]) besteht dieses von Zincken aufgefundene und von G. Rose beschriebene Mineral aus

[1]) Annalen der Physik, Bd. 35, S. 361.

26,34 Schwefel, 46,81 Antimon, 24,46 Kupfer, 1,39 Eisen und 0,56 Blei, welches Mischungsverhältniss der einfachen Formel $Cu_2S . SbS_3$ nahe entspricht. Der Kupferantimonglanz hat eine bleigraue ins Eisenschwarze übergehende Farbe, schwarzen Strich, ist stark metallisch glänzend und besitzt ein specif. Gew. von 4,748. Härte zwischen Kalkspath und Flussspath. Er kommt in tafelförmigen rhombischen Krystallen vor, spaltbar vorzugsweise nach zwei Richtungen. Findet sich, begleitet von Antimonglanz, Bournonit, Zinkenit und Plagionit, in einem Quarzgange in der Grauwacke bei Wolfsberg am Harz. *Th. S.*

Kupferasche, Kupferhammerschlag, wird ein Gemenge von Kupferoxyd, Kupferoxydul und metallischem Kupfer in wechselnden Verhältnissen genannt, welches sich beim Erhitzen des Kupfers unter Luftzutrit auf seiner Oberfläche bildet (s. Kupferoxyd). *V.*

Kupferbaum. Eine ältere Benennung für das mittelst metallischen Eisens oder auf ähnliche Weise aus seiner Auflösung präcipitirte Kupfer, wenn dasselbe, wie zuweilen der Fall, eine mehr oder weniger baumähnliche Gestalt besitzt. Besonders durch lange anhaltende Einwirkung schwacher galvanischer Ströme auf Auflösungen des Kupfers (und anderer Metalle) wird die Abscheidung unter einer solchen Gestalt bewirkt. Man sehe hierüber Silberbaum und Galvanoplastik.

Th. S.

Kupferblau nennt G. Rose[1]) ein auf den Turjinschen Kupfergruben am Ural vorkommendes Mineral, dessen Bestandtheile — Kieselerde, Kohlensäure, Kupferoxyd und Wasser — bisher nur qualitativ ermittelt sind. Es ist von licht azurblauer Farbe, wenig glänzend, an den Kanten durchscheinend; hat muschligen Bruch und ist durch das Messer ritzbar. In erhitzter Salzsäure wird Kupferoxyd unter starkem Brausen ausgezogen, während die Kieselerde in der Form des angewandten Stückes zurückbleibt. Es kommt nur in derber amorpher Gestalt vor, ist gewöhnlich mit Eisenocker gemengt und zuweilen mit einer Rinde von Kieselmalachit (s. d.) umgeben. Verschieden hiervon, aber wahrscheinlich nahe verwandt dem Kieselmalachit, ist Breithaupt's Kupferblau, welches sich auf der Grube Seegen im Schapbachthale (Baden) findet, und aus Kieselerde, Kupferoxyd und Wasser besteht. Nach einer Löthrohrprobe Plattner's enthält es 36,3 Proc. Kupfer, entsprechend 45,5 Proc. Kupferoxyd. Hiernach dürfte es wohl kaum vom Kieselmalachit zu trennen, sondern mit der von Bowen analysirten Art desselben identisch seyn. — Kupferblau ist ferner ein Trivialname für Kupferlasur (s. d.), besonders für die erdige Varietät desselben.

Th. S.

Kupferblausäure. Unter diesem Namen hat Cenedella[2]) eine Säure beschrieben, die er durch Zersetzung von in Wasser suspendirtem Cyankupfer mit Schwefelwasserstoff erhalten haben will. Das dazu verwendbare Cyankupfer erhielt er durch Fällung von Kalium-Kupfercyanür mit schwefelsaurem Kupferoxyd; das Kalium-Kupfercyanür stellte er dar durch Glühen eines Ge-

[1]) Reise nach dem Ural, Bd. I. S. 414.

[2]) Pharm. Centralbl. 1834, S. 297.

menges von kohlensaurem Kali, Kohle, Blutkohle und dem Rückstand der Destillation von essigsaurem Kupfer in einem Flintenlauf, Ausziehen der Masse mit Wasser, Verdampfung und Umkrystallisiren. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Wasser, worin der Niederschlag von Cyankupfer fein vertheilt war, schied sich ein Theil des Kupfers als schwarzes Schwefelkupfer ab, die filtrirte Flüssigkeit lieferte beim Verdampfen bei sehr gelinder Temperatur kleine grünlich gefärbte Krystalle, die sich in Wasser lösten. Die Auflösung röthet schwach Lackmus, Metalllösungen werden davon nicht gefällt. Sättigt man aber die Säure mit Kali, so erhält man eine in allen ihren Eigenschaften mit Kalium-Kupfercyanür identische Lösung. Cenedella hat die Säure nicht analysirt und seine Angaben über die Zusammensetzung des Kalium-Kupfercyanürs stimmen weder mit der von ihm dafür berechneten, noch mit irgend einer anderen einfachen Formel überein, so dass die Existenz der Säure sowohl, wie die Zusammensetzung der Niederschläge, welche er durch Fällung seines Kalium-Kupfercyanürs mit Lösungen von Blei, Kupfer, Silber, Quecksilber u. s. w. erhalten hat, sehr zweifelhaft bleibt. *V.*

Kupferblüthe. In chemischer Hinsicht mit dem Rothkupfererz (s. d.) identisch. Wie dieses besteht dasselbe aus reinem Kupferoxydul, hat aber, nach Suckow, nicht die tesserale Krystallform desselben, sondern ist nach dem hexagonalen Systeme krystallisirt, woraus sich also eine Dimorphie des Kupferoxyduls ergiebt. Von cochenill- oder karminrother Farbe und demantartigem Glanz. Die Krystalle sind gewöhnlich haarförmig verlängert. Specif. Gewicht = 5,8 nach Suckow. Von ausgezeichneter Schönheit findet sich dasselbe zu Rheinbreitenbach, in Cornwall und zu Moldava im Banat. *Th. S.*

Kupferblumen. Veraltete Benennung für das sich bei Verbrennung des Kupfers in der Weifsglühhitze bildende Kupferoxyd. *Th. S.*

Kupferbromid, CuBr. Diese Verbindung bildet sich, wenn Kupferoxydhydrat in Bromwasserstoffsäure gelöst, oder wenn Kupferkieselfluorid durch Bromkalium zersetzt wird, oder gleichzeitig mit Bromür, wenn man Kupferdrehspähne in einem Ueberschuss von Bromdampf erhitzt. Dampft man die wässerige Lösung unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure ab, so erhält man eine dunkelgrüne Lösung, welche allmälig schwarze, glänzende, wasserfreie, dem Jod ähnlich sehende Krystalle liefert (Rammelsberg[1]). Nach Löwig soll man beim Abdampfen der grünen Lösuug, welche dadurch, sowie durch Versetzen mit concentrirter Schwefelsäure oder Wasser anziehenden Salzen gebräunt wird, wasserhaltige, nach der Formel CuBr + 5 aq. zusammengesetzte, braune, an der Luft zerfliefsende Krystalle erhalten, die beim Erwärmen schmelzen und ihr Wasser verlieren. Bei einer das Rothglühen noch nicht erreichenden Temperatur verlieren die wasserfreien Krystalle 36,8 Proc. Brom und hinterlassen Kupferbromür. Bei längerem Glühen an der Luft bleibt Kupferoxyd zurück.

Balard[2]) glaubt durch Behandlung von Kupferoxyd mit in Wasser

[1]) Annal. der Physik. Bd. LV, S. 246.
[2]) Journal f. prakt. Chemie. Bd. IV, S. 179.

gelöstem Brom ein Gemenge von unterbromigsaurem Kupferoxyd mit Kupferoxybromid als in Wasser unlöslichen olivengrünen Körper erhalten zu haben, der zwar nicht entfärbend auf Pflanzenfarben wirkt, mit Ammoniak befeuchtet aber Stickgas entwickelt und selbst durch Kohlensäure, sowie durch alle anderen Säuren unter Bromentwickelung zersetzt wird. Wird er über 100⁰ erhitzt, so entweicht Sauerstoff, Brom und Wasser, und es bleibt ein basisches Kupferbromid zurück.

Das basische Kupferbromid, ein blassgrünes Pulver, erhält man am leichtesten, wenn die Bromidlösung mit einer ungenügenden Menge von Ammoniak versetzt wird. Es ist wasserhaltig, verliert aber das Wasser schon bei gelindem Erwärmen und verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen in basisches Kupferbromür.

Kupferbromid-Ammoniak, $2 CuBr . 5 NH_3$, bildet sich, wenn Kupferbromid in trockenes Ammoniakgas gebracht wird. Es schwillt darin auf und zerfällt zu einem bläulichen Pulver. Beim Erwärmen verliert es Ammoniak und Bromammonium. In wenig Wasser ist es mit intensiv blauer Farbe löslich. Die Lösung trübt sich aber beim Verdünnen, indem sich Kupferoxydhydrat ausscheidet, welches durch Erhitzen in der Flüssigkeit schwarz wird (Rammelsberg). Eine andere der Formel $2 CuBr . 3 NH_3$ entsprechende, kleine dunkelgrüne Krystalle bildende, sich übrigens wie die vorhergehende verhaltende Verbindung entsteht, wenn man die concentrirte Lösung von Kupferbromid mit so viel concentrirtem Ammoniak versetzt, bis man eine klare Auflösung erhält, und dann Alkohol zufügt. In ersterer fand Rammelsberg 28,98, in letzterer 19,98 Proc. Ammoniak. *V.*

Kupferbromür, Cu_2Br. Wenn man über Kupfer-Drehspähne, welche in einer Röhre bis zum dunkeln Rothglühen erhitzt sind, Bromdampf leitet, so bildet sich unter plötzlicher Feuererscheinung Kupferbromür. Man entzieht demselben durch Behandlung mit Wasser das gleichzeitig entstandene Bromid, löst dann das vorhandene Bromür in concentrirtem Bromwasserstoff und fällt es aus dieser Lösung durch viel Wasser als ein weifses Pulver. Am einfachsten erhält man es durch Glühen von Bromid als eine dunkel grünlichbraune Masse. An der Luft wird es durch Glühen zerlegt, es ist unlöslich in Wasser, löslich ohne Farbe in Bromwasserstoffsäure und Salzsäure. Salpetersäure zerlegt es unter Stickoxydentwickelung. Schwefelsäure und Essigsäure verändern es selbst beim Kochen nicht. In wässerigem Ammoniak soll es löslich seyn und ammoniakhaltige Krystalle liefern (Berthemot).

Die bromwasserstoffsaure Lösung fällt aus Chlorgold metallisches Gold, aus Quecksilberbromid Quecksilberbromür; mit schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt bilden sich Blättchen metallischen Kupfers. *V.*

Kupferchlorid, $CuCl$. Es bildet sich als braunes Sublimat beim Verbrennen von dünnem Kupferblech in überschüssigem Chlorgas, oder wenn Kupferchlorür lange der Einwirkung von Chlor ausgesetzt wird. Am leichtesten erhält man durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure oder von Kupfer in Salzsäure, der man tropfenweise Salpetersäure zur Beförderung der Oxydation zusetzt. Dampft man diese Lösung ab, so erhält man kleine blaugrüne Prismen, welche 2 Aeq. Wasser enthalten. Diese schmelzen beim Erwärmen, bei 100⁰ verlieren sie den gröfsten Theil des Wassers und werden braun, aber erst

bei 200° C. den letzten Rest, und hinterlassen dann eine gelbbraune pulverige Masse. Bei höherer Temperatur entweicht Chlor und Kupferchlorür bleibt zurück. Nach Rieckher[1]) erhält man das krystallisirte wasserhaltige Kupferchlorid sehr leicht, wenn man gleiche Theile feingeriebenen Kupfervitriol und Kochsalz mit wenig Wasser von 50 — 60° übergiefst. Es bildet sich alsdann eine dunkelgrüne Flüssigkeit, woraus beim Erkalten Glaubersalz anschiefst, und bei fernerem Verdunsten an der Luft der Rest desselben und alles Kochsalz sich abscheidet. Die abgegossene Flüssigkeit liefert zuletzt reine Krystalle von Kupferchlorid. Wird die wasserfreie Verbindung in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, so entweicht Salzsäure und Phosphorkupfer bleibt zurück. Beim Schmelzen mit Phosphor entsteht sich verflüchtigender Chlorphosphor und Phosphorkupfer (Rose). In ölbildendem Gase erhitzt, giebt es ein Gemenge von Kupfer und Kupferchlorür (Wöhler). Der Dampf von wasserfreier Schwefelsäure zersetzt es in der Kälte nicht, auch Vitriolöl nicht, aber beim Erwärmen entweicht alles Chlor als Salzsäure und schwefelsaures Kupferoxyd bleibt zurück.

Die wasserhaltigen grünen Krystalle, mit Vitriolöl übergossen, werden durch Wasserverlust braun, ohne dadurch zersetzt zu werden. Sie zerfliefsen an der Luft. Wenig Wasser löst sie mit grüner, vieles mit blassblauer Farbe. Auch in Weingeist und Aether ist das Kupferchlorid löslich. Die weingeistige Lösung, auf Baumwolle gegossen und angezündet, brennt mit prachtvoll grüner Farbe.

Wenn man mit der verdünnten Lösung auf Papier schreibt, so wird die Schrift kaum sichtbar, beim Erwärmen aber deutlich gelb durch Wasserverlust. Sie verschwindet jedoch beim Liegen an feuchter Luft nicht wieder vollständig, weil etwas Salzsäure entweicht und basisches grünlichgelbes Chlorid zurückbleibt. Es ist daher eine sehr unvollkommene sympathetische Tinte.

Basisches Kupferchlorid. Es existiren verschiedene Verbindungen des Kupferchlorids mit Kupferoxyd und Wasser. Die technisch wichtigste ist unter dem Namen Braunschweiger Grün bekannt; sie entspricht der Formel $Cu\overline{Cl} + 3\,CuO + 4\,\overline{H}O$. (s. Art. Grün, Braunschweiger. Bd. III. S. 700). Der in Chili und Peru vorkommende Atacamit oder Smaragdo-Chalcit ist dieselbe Verbindung. Durch Erwärmen verliert es sein Wasser und wird braun.

Zweifach basisches Kupferchlorid erhält man, nach Kane[2]), wenn man aus einer Kupferchloridlösung genau $^3/_5$ des Kupfers durch kaustisches Kali niederschlägt; es bilden sich dann 2 Aeq. Kupferchlorid-Chlorkalium und 1 Aeq. des wasserhaltigen basischen Kupferchlorids: $2(KO.\overline{H}O) + 5\,Cu\overline{Cl} + 2\,\overline{H}O = 2(K\overline{Cl} + \overline{Cu}\overline{Cl}) + (Cu\overline{Cl} + 2\,CuO + 4\,\overline{H}O)$, ein blaugrüner, wenig schöner Niederschlag. Wird dieser bis 138° erhitzt, so verwandelt er sich in ein braunes Pulver, welches noch 1 Aeq. Wasser enthält; beim Erhitzen bis zu 260° verliert es alles Wasser und wird schwarz. Befeuchtet man diesen Rückstand mit Wasser, so erwärmt er sich stark, nimmt 3 Aeq. Wasser auf, $(Cu\overline{Cl} + 2\,CuO + 3\,\overline{H}O)$, und bekommt eine noch brillantere, grüne Farbe als das Braunschweiger Grün.

Wenn Kupferchlorid-Ammoniak mit vielem Wasser übergossen wird, so bleibt ein grünes Pulver zurück, welches nach der Formel:

[1]) Pharm. Centralbl. 1845, S. 495.

[2]) Annal. de Chim. et de Phys. [2] T. LXXII. p. 277.

$CuCl + 4CuO + 6HO$ zusammengesetzt ist. Beim Erhitzen verliert es das Wasser und wird braun. Heumann [1]) hat durch Uebersättigen einer concentrirte Lösung von Kupferoxyd mit Ammoniak und langsames Verdampfen krystallinische Rinden erhalten, welche nach dem Trocknen zwischen Papier mit Wasser behandelt und gekocht 55,7 Proc. eines grünen amorphen Pulvers zurücklassen, dessen Zusammensetzung durch die Formel: $CuCl + 6CuO + 9HO$ ausgedrückt wird. In dem fast farblosen Wasser ist nur Chlorammonium gelöst.

Kupferchlorid-Ammoniak. Wenn über trockenes Kupferchlorid Ammoniakgas geleitet wird, so absorbirt es dasselbe anfangs sehr rasch und zerfällt dabei zu einem blauen Pulver, indem 100 Thle. Chlorid 73,7 Thle. Ammoniakgas verdichten. An der Luft verliert diese Verbindung, welche der Formel: $CuCl . 3NH_3$ entspricht, sehr leicht Ammoniak und wird grün. Beim Erhitzen bis 149° entweichen 2 Aeq. Ammoniak und ein apfelgrünes Pulver, nach der Formel: $CuCl . NH_3$ zusammengesetzt, bleibt zurück. Bei stärkerer Hitze entwickelt sich Salmiak, etwas Stickgas und Kupferchlorür bleibt zurück (Rose). In Verbindung mit Wasser ($CuCl . 3NH_3 + HO$) erhält man Kupferchlorid-Ammoniak krystallisirt, wenn in eine gesättigte Lösung von Kupferchlorid Ammoniakgas geleitet wird, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich völlig gelöst hat. Die Flüssigkeit erhitzt sich dabei bis fast zum Sieden und beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in Octaëdern und Prismen von tief dunkelblauer Farbe. Gegen Wärme verhält sie sich wie die vorhergehende (Kane).

Auch das basische, durch Erwärmen von Wasser befreite braune Kupferchlorid absorbirt unter schwacher Wärmeentwickelung Ammoniakgas, ohne dadurch seine Farbe zu verändern und giebt damit die Verbindung: $(CuCl + 2CuO) . NH_3$ (Kane).

Mit den Chlorverbindungen der Alkalimetalle bildet das Kupferchlorid die folgenden krystallisirende Verbindungen.

Ammonium-Kupferchlorid (Kupfersalmiak): $NH_4Cl + CuCl + 2aq.$ wird nach Mitscherlich und Graham erhalten, wenn man 53,4 Thle. Salmiak und 67,4 Thle. wasserfreies oder 85,4 Thle. krystallisirtes Kupferchlorid in wenig Wasser gelöst durch Erkälten zum Krystallisiren bringt. Heumann fand bei gleicher Darstellungsweise darin 4 Aeq. Wasser, ebenso Hautz, der 2 Thle. Salzsäure mit kohlensaurem Kupferoxyd sättigte und die erhaltene Lösung mit der Hälfte Salzsäure versetzte, die mit Ammoniak neutralisirt worden war. Das Salz bildet blaugrüne Quadratoctaëder, ist völlig löslich in Wasser und Weingeist. Beim Erhitzen zersetzt es sich leicht.

Nach Becquerel können basische Verbindungen von Chlorammonium mit basischem Kupferchlorid krystallisirt erhalten werden, wenn man eine Glasröhre U förmig biegt, den Bogen ganz mit Thon ausfüllt, in den einen Schenkel Chlorammonium, in den anderen Kupferchloridlösung giefst und einen ebenfalls U förmig gebogenen Kupferstreifen so in die beiden Schenkel einsenkt, dass seine Enden den Thon nicht berühren. Auf dem in das Chlorammonium getauchten Ende des Kupferstreifens bilden sich im Verlauf von Monaten Krystalle mit interessanten Abstumpfungen der Kanten und Winkel, die durch Wasser in basisches

[1]) Buchn. Repert. Bd. XXXVII, S. 304, und Pharm. Centralbl. 1845, S. 524.

Kupferchlorid und Chlorammonium zerlegt werden. Eine ähnliche Verbindung lässt sich mit Chlorkalium erhalten.

Kalium-Kupferchlorid, $K\,Gl + Cu\,Gl + 2\,aq.$, erhält man wie das entsprechende Ammoniumsalz, nach Mitscherlich in Form von Quadratoctaëdern, nach Jacquelain in der Form von doppelt sechsseitigen Pyramiden, welche in Wasser und Weingeist löslich sind. *V.*

Kupferchlorür, Cu_2Gl, *Resina Cupri Boyle.* Wenn fein zertheiltes Kupfer in sehr dünnen Blättchen oder Drehspähnen oder, wie man es durch Reduction von kohlensaurem Kupferoxyd durch Wasserstoff erhält, in Chlorgas gebracht wird, so verbrennt es bei gewöhnlicher Temperatur zu Kupferchlorür. Die Verbindung kann auch erhalten werden durch Erhitzen von 2 Aeq. Kupfer (8 Thle.) mit 1 Aeq. Quecksilberchlorid (17 Thle.) in einer Retorte, wo es als eine bernsteingelbe geschmolzene Masse zurückbleibt, oder durch Erhitzen von Kupferchlorid bei abgehaltener Luft, welches, nachdem sich Wasser und Chlor entwickelt haben, eine braune Masse zurücklässt. Am leichtesten aber stellt man sie dar durch Digestion einer Auflösung von Kupferchlorid mit Kupferdrehspähnen in einer verschlossenen Flasche. Hat man eine kleine Menge von Salzsäure zugesetzt, so schiefst das Chlorür allmälig in kleinen weifsen, körnigen Tetraëdern an. Die Flüssigkeit enthält noch viel Chlorür in Lösung, welches daraus durch Wasserzusatz weifs und käsig gefällt wird. Löst man dieses Pulver in heifser Salzsäure, so erhält man daraus farblose kleine Krystalle, die aber auch in einer verschlossenen Flasche, dem Sonnenlicht ausgesetzt, braun werden. Sie können nur im luftleeren Raum getrocknet werden, indem sich sonst basisches Chlorid bildet, welches eine grüne Farbe besitzt. Auch wenn lösliche Kupferoxydsalze mit Zinnchlorür versetzt werden, schlägt sich Kupferchlorür nieder. Auch Phosphor, Aether, Alkohol sollen das Chlorid und Chlorür reduciren.

Es ist, wie schon bemerkt, in Wasser und Alkohol unlöslich, löslich in Salzsäure, Kochsalz und Ammoniaklösung. Diese Lösungen ziehen rasch Sauerstoff aus der Luft an; kleine Mengen von Ammoniak zu der salzsauren Lösung gesetzt, veranlassen die Bildung von Kupferchlorür-Chlorammonium in würfelförmigen Krystallen (Gmelin). Das Kupferchlorür ist schmelzbar und zersetzt sich dabei in geschlossenen Gefäfsen nicht. Es erstarrt zu einer hellgelben krystallinischen Masse; wenn es oxyd- oder chloridhaltig ist, färbt es sich beim Schmelzen braun. Durch Glühen in einem Strom von Wasserstoff wird es zu Metall reducirt und Salzsäure entweicht, Phosphorwasserstoffgas bildet unter gleichen Verhältnissen sechstel Phosphorkupfer und Salzsäure (H. Rose). Mit schmelzendem Kalihydrat oder Kalilauge behandelt entsteht Chlorkalium und Kupferoxydul. Mit Eisenfeile gemengt und mit Wasser übergossen, scheidet sich metallisches Kupfer ab, während sich Eisenchlorür auflöst. Aus der salzsauren Lösung von Kupferchlorür fällt Eisenvitriol Kupfer. Dieselbe Lösung färbt Molybdänsäure blau, fällt aus Goldchlorid metallisches Gold, aus Quecksilberchlorid Quecksilberchlorür.

Das Kupferchlorür verbindet sich mit den Chlorverbindungen der Alkalimetalle zu krystallinischen Doppelsalzen, welche 2 Aeq. der letzteren auf 1 Aeq. des ersteren enthalten.

Kalium-Kupferchlorür, $2KGl + CuGl$, erhält man, wenn Kupferchlorür, wie man es durch Versetzen seiner salzsauren Lösung mit Wasser erhält, oder wie es aus Kupferoxydsalzen durch Zinnchlorür niedergeschlagen wird, mit wenig Wasser zum Sieden erhitzt und so lange mit Chlorkalium versetzt wird, als dieses sich löst. Beim Erkalten der Flüssigkeit schiefsen würfelförmige Krystalle an. Becquerel hat tetraëdrische Krystalle von gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung erhalten bei einem dem im Art. Kupferchlorid näher beschriebenen, ähnlichen Verfahren. Auch das entsprechende Barytsalz hat Becquerel auf diese Weise dargestellt.

Natrium-Kupferchlorür. Das Kupferchlorür ist sehr leicht löslich in Kochsalzlösung; beim Verdampfen im luftleeren Raume krystallisirt die Verbindung, wegen ihrer Leichtlöslichkeit aber schwierig. Kalilauge fällt daraus Kupferoxydul, Ferrocyankalium giebt einen weifsen Niederschlag. *V.*

Kupfercyanid, $CuGy$, wird als ein hoch gelb gefärbtes Pulver erhalten, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, aus glänzenden prismatischen Krystallen bestehend erscheint, wenn man kohlensaures Kupferoxyd oder Oxydhydrat mit wässeriger Blausäure digerirt, oder wenn man nach Pagenstecher in essigsaure Kupferoxydlösung Blausäure giefst. Es enthält Wasser, ist darin unlöslich, ebenso in Blausäure, aber in Salzsäure mit brauner Farbe löslich und durch Wasser daraus fällbar. In Ammoniak löst es sich mit blauer Farbe. Kaustisches Kali scheidet Kupferoxydul ab und es bildet sich eine Lösung von Kalium-Kupfercyanür. Unter Wasser liegend entwickelt es Cyangas und wird dabei grün und krystallinisch. Beim Trocknen in etwas erhöhter Temperatur entwickelt sich ebenfalls viel Cyan und weifses Cyanür bleibt zurück. *V.*

Kupfercyanür, Cu_2Gy. Wenn frisch gefälltes Kupferoxydulhydrat mit Blausäure übergossen wird, so verwandelt es sich in weifses Kupfercyanür. Am leichtesten wird dasselbe erhalten, wenn man in Kupferchloridlösung schweflige Säure leitet und dann Blausäure zusetzt. Die Flüssigkeit gerinnt dabei durch Abscheidung eines weifsen Niederschlages, der getrocknet ein weifses Pulver darstellt. Beim Erhitzen schmilzt es unter viel Wasserverlust zu einer bräunlichrothen, aufgeblähten Masse. Es löst sich in Salzsäure mit gelber Farbe und wird daraus durch Wasser wieder niedergeschlagen. In wässerigem Ammoniak ist es farblos löslich, auch von kohlensaurer, bernsteinsaurer, schwefel-, salz- und salpetersaurer Ammoniaklösung wird es beim Erwärmen gelöst. Verdünnte Schwefelsäure wirkt selbst in der Wärme nicht darauf (Rammelsberg[1]). *V.*

Kupfercyanür-Doppelsalze. Das Kupfercyanür bildet mit den Cyanüren vieler anderen Metalle Doppelverbindungen; die mit den Cyanüren der Alkali- und alkalischen Erdmetalle sind löslich in Wasser, die mit den Cyanüren des Zinks, Mangans, Bleies, Wismuths u. s. w. sind schwachgefärbte unlösliche Niederschläge, welche entstehen, wenn die neutralen Lösungen dieser Metalloxyde mit der Auflösung eines alkalischen Doppelcyanürs versetzt werden.

Ammonium-Kupfercyanür, $NH_4Gy + Cu_2Gy$, ist von Mon-

[1]) Annalen der Physik, Bd. XXXXII, S. 120.

thiers dargestellt, aber nicht näher beschrieben. Er giebt an, dass bei Fällung einer Lösung von Kupfervitriol durch dieses Salz ein gelber, unter Entwickelung von Cyan sich grün färbender Niederschlag bilde, der 3 Aeq. Cyan auf 5 Aeq. Kupfer, 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Ammonium enthält. Die Analyse stimmt nahe zu mit der einfachsten Formel, die man einem Körper zuschreiben kann, der aus der Zersetzung von $2(NH_4Cy + Cu_2Cy) + CuO . SO_3 + HO = (NH_4Cy + 2 Cu_2Cy + CuO) + NH_3, HO . SO_3 + CyH$ hervorgeht. Es würde nur in diesem Fall Cyanwasserstoff statt, wie Monthiers angiebt, Cyan entweichen.

Baryum-Kupfercyanür ist ein farbloses Salz, welches man erhält, wenn Barylerdehydrat und kohlensaures Kupferoxyd in Blausäure gelöst werden. Unter heftigem Aufbrausen erhält man eine intensiv rothgefärbte Lösung, die sich beim Abdampfen wieder entfärbt. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, welches kohlensauren Baryt hinterlässt, während das Baryum-Kupfercyanür gelöst wird und durch Abdampfen als farbloses Salz erhalten werden kann.

Kadmium-Kupfercyanür, entsteht beim Versetzen einer Lösung von Kupfervitriol mit Kalium-Kadmiumcyanür unter Cyangasentwickelung, und als bräunlichweifser Niederschlag.

Kalium-Kupfercyanür, $KCy + Cu_2Cy$. Dieses prismatische Krystalle bildende farblose Salz erhält man, wenn man essigsaures Kupferoxyd so lange mit concentrirter Cyankaliumlösung versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder vollständig gelöst hat, oder wenn man Kupfercyanür in concentrirter Cyankaliumlösung bis zur völligen Sättigung auflöst und die Lösung durch Abdampfen und Erkalten zur Krystallisation bringt. Das Salz ist bisweilen durch eine fremde Materie etwas gelb gefärbt. Beim Erwärmen verlieren die Krystalle ein wenig Wasser, wohl nur hygroskopisches, und werden undurchsichtig und weifs, bei höherer Temperatur schmelzen sie zu einer blassblauen, das Licht braun reflectirenden Flüssigkeit. Diese Färbungen rühren, nach Rammelsberg, von sehr feinem, sich ausscheidendem Kupfer her. Bei Rothglühhitze zerlegt es sich nicht weiter. Beim Uebergiefsen mit Wasser findet Lösung des Cyankaliums statt, von dem dann etwas Kupfercyanür aufgenommen wird, der gröfste Theil des letzteren aber bleibt als weifses Pulver zurück. Alkalien zersetzen das Salz nicht. Schwefelwasserstoff fällt selbst bei langer Einwirkung nur einen Theil des Kupfers, was seinen Grund in der Löslichkeit des Schwefelkupfers in Cyankalium hat. Säuren zerlegen das Salz, entwickeln Blausäure und fällen Kupfercyanür. Dasselbe bewirken die Lösungen von Eisenoxyd und Zinnoxyd, nur fallen dann die Hydrate dieser Oxyde gleichzeitig nieder. Quecksilbersalze bilden Cyanquecksilber, indem ihre Säure an das Kali tritt und Kupfercyanür gefällt wird.

Dampft man die Mutterlauge dieses Salzes ab und hat man überschüssiges Cyankalium angewendet oder digerirt man Kupferasche bei einer 86° nicht übersteigenden Temperatur, mit nach Liebig's Vorschrift bereiteter Cyankaliumlösung während 4 Stunden (Böttger[1]), so erhält man rhomboëdrische Krystalle, der Formel: $3 KCy + Cu_2Cy$ entsprechend. Sie sind luftbeständig, verknistern in der Hitze und schmelzen mit denselben Erscheinungen, wie das vorhergehende Salz. Salpeter-

[1]) Material zu Versuchen, S. 123.

saures Quecksilberoxyd giebt damit einen grünen Niederschlag. Gegen Säuren, Alkalien und Eisenoxydsalze zeigen sie dasselbe Verhalten wie das an Cyankalium ärmere Salz. Durch Kupferoxydsalze entsteht ein blassgelber Niederschlag. Das Salz löst sich leicht in Wasser, und diese Lösung kann viel des neutralen Salzes lösen. Beim Abkühlen oder Abdampfen scheidet es sich dann auch zuerst wieder in Krystallen ab. Die Lösung, welche bei der Digestion von metallischem Kupfer mit Cyankalium an der Luft gebildet wird, ist offenbar dieselbe Verbindung[1]).

Kupfercyanür-Kupfercyanid, $Cu_2Cy + CuCy + 5 aq.$, wird erhalten durch Fällung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Kalium-Kupfercyanür oder Cyankalium. In dem letzten Falle verwandelt sich der anfangs entstehende, braungelbe Niederschlag allmälig unter Cyanverlust in diese Verbindung. Setzt man zu Kupfervitriollösung Blausäure, so bilden sich allmälig durchsichtige hellgrüne Krystalle von Kupfercyanür-Cyanid. Beim Erwärmen bis 100° entweicht Wasser und Cyan und es bleibt weifses Cyanür in der ursprünglichen Gestalt der Verbindung zurück. Salzsäure entwickelt Cyan und löst in der Wärme das Kupfer als Chlorür und Chlorid auf. Sehr concentrirte Salzsäure bewirkt auch in der Kälte die Lösung mit brauner Farbe und Wasser scheidet Chlorür ab. Kalilauge scheidet Kupferoxyd ab und Kalium-Kupfercyanür wird aufgelöst. Ammoniak löst die Verbindung mit blauer Farbe theilweise auf und hinterlässt einen blauen Rückstand. Ammoniaksalze lösen sie, wenn sie damit erwärmt werden. Cyankaliumlösung zieht anfangs nur das Cyanür aus, wodurch der Rückstand gelb wird, dann wird auch dieser unter Entweichen von Cyan als Cyanür gelöst.

Mangan-Kupfercyanür. Man erhält aus Manganoxydulsalzen, durch Fällung mit dem 1 Aeq. Cyankalium haltenden Kalium-Kupfercyanür einen gelben, mit dem 3 Aeq. Cyankalium enthaltenden einen weifsen Niederschlag, die in Säuren unter Cyanwasserstoffentwickelung löslich sind.

Natrium-Kupfercyanür. Fällt man aus der durch Behandlung von kohlensaurem Kupferoxyd und Baryterdehydrat mit Blausäure erhaltenen rothen Lösung, durch Zusatz von schwefelsaurem Natron, genau allen Baryt, filtrirt und verdampft die Natrium-Kupfercyanür und purpursaures Natron (?) enthaltende Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, so bleiben auf dem Boden farblose Krystalle von Natrium-Kupfercyanür, während das purpursaure Natron (?) an den Rand der Schale sich durch Efflorescenz erhebt und mechanisch entfernt werden kann (Meillet).

Uran- und Wismuth-Kupfercyanür sind gelbe, Zink- und Zinn-Kupfercyanür weifse Niederschläge. *V.*

Kupfererze. Wenn man hierunter, wie gewöhnlich der Fall, nur diejenigen natürlich vorkommenden Verbindungen des Kupfers versteht, welche vorzugsweise als Material zur Kupfergewinnung im Grofsen dienen, so gehören dazu, aufser dem gediegenen Kupfer, hauptsächlich folgende Species.

	Chemische Formel.	Procentischer Kupfergehalt.
1) Kupferglanz (Kupferglaserz).	Cu_2S	79,7
2) Kupferkies	$Cu_2S . Fe_2S_3$	34,8

[1]) Bragation Journ. f. prakt. Chemie. Bd. XXXI, S. 367.

	Chemische Formel.	Procentischer Kupfergehalt.
3) Buntkupfererz	$3 Cu_2S . Fe_2S_3$	55,7
4) Fahlerz	$4 (Cu_2S, FeS, ZnS, AgS) . (SbS_3, AsS_3)$	14 — 41
5) Rothkupfererz	Cu_2O	88,5
6) Malachit	$2 CuO . CO_2 + HO$	57,4
7) Kupferlasur	$2 (CuO . CO_2) + CuO . HO$. . .	55,3

Nicht blofs der Kupfergehalt des Fahlerzes ist — wegen der Isomorphie von Cu_2S mit FeS, ZnS, AgS u. s. w. — bedeutenden Abweichungen unterworfen, sondern auch das Buntkupferz findet sich mit sehr verschiedenem, bis zu 70 Proc. und darüber steigendem Kupfergehalte, was seinen Grund in der Beimengung gröfserer oder geringerer Mengen von Kupferglanz zu haben scheint. Die Species 1 — 4 nennt der Metallurg kiesige (geschwefelte), die Species 5 — 7 ockrige (oxydische) Kupfererze. Erstere kommen weit häufiger vor als letztere; der bei weitem gröfste Theil des Kupfers wird aus den kiesigen Erzen, und zwar besonders aus dem Kupferkies gewonnen. Das Fahlerz ist unter den hier angeführten Erzen das vom Kupferhüttenmanne am wenigsten gern gesehene, da sein Gehalt an Antimon und Arsenik der Darstellung eines fehlerfreien Kupfers grofse Schwierigkeiten in den Weg legt. Am einfachsten und leichtesten ist die Gewinnung des Kupfers aus den ockrigen Erzen, die jedoch hauptsächlich nur zu Chessy in Frankreich und in einigen Gegenden Russlands in so beträchtlicher Menge vorkommen, dass sie für sich einer besonderen metallurgischen Zugutmachung unterworfen werden können. Gewöhnlich werden die kiesigen Kupfererze von anderen geschwefelten Erzen, wie z. B. Schwefelkies, Magnetkies, Blende, Bleiglanz u. s. w. begleitet. *Th. S.*

Kupferfluorid, $CuF + 2 aq$. Wird kohlensaures Kupferoxyd oder Kupferoxydhydrat in concentrirte Flusssäure eingetragen, so löst es sich anfangs sehr leicht auf. Fährt man aber damit fort, bis die Säure beinahe neutralisirt ist, so bleibt die Verbindung nicht mehr gelöst. Durch Abdampfen der sauren Lösung erhält man eine blaue Salzkruste, indem die freie Säure, wodurch das Salz gelöst erhalten wurde, entweicht. Das krystallisirte Salz, mit wenig Wasser übergossen, ist darin langsam, aber unzersetzt löslich, bei Zusatz von viel Wasser zerfällt es aber in ein saures, leicht lösliches und ein grünes, unlösliches Salz. Mit den Fluorverbindungen der Alkalimetalle bilden die Krystalle leicht lösliche, schwachgefärbte Salze.

Basisches Kupferfluorid, $CuF + CuO + aq$. Diese Verbindung entsteht bei der Behandlung der vorhergehenden mit viel kochendem Wasser, oder wenn Flusssäure in der Wärme mit mehr als zu ihrer Sättigung hinreichendem kohlensauren Kupferoxyd digerirt wird; sie stellt ein grünes, in Wasser unlösliches Pulver dar.

Kalium-Kupferfluorid, $KF + CuF$, bildet, nach Becquerel's Methode (s. Art. Kupferchlorid), dargestellt, körnige, leicht lösliche Krystalle von blassblauer Farbe. *V.*

Kupferfluorür, Cu_2F. Wenn Kupferoydulhydrat mit concentrirter Flusssäure übergossen wird, so färbt es sich sogleich kupferroth. Man giefst die Flüssigkeit ab, in der kein Kupfer gelöst ist, da die Verbindung in überschüssiger Flusssäure unlöslich ist, wäscht den Rückstand rasch mit Spiritus aus und trocknet ihn im luftleeren Raume. Feucht

der Luft dargeboten, bildet sich Kupferoxydul und -fluorid, wodurch die Verbindung gelb wird, bei weiterer Oxydation des Oxyduls zu Oxyd bildet sich basisches Fluorid von grüner Farbe. Salzsäure löst das Fluorür mit schwarzer Farbe, Wasser fällt es daraus als weifsen, beim Ansammeln rosenroth werdenden Niederschlag. Beim Erhitzen schmilzt das Fluorür zu einer schwarzen, nach dem Erkalten zinnoberroth werdende Masse. *V.*

Kupfergeist, **Kupferspiritus**, ist die durch trockene Destillation von essigsaurem Kupfer erhaltene mit Aceton verunreinigte Essigsäure genannt. Ueberhaupt wurde dieser Name in früherer Zeit nicht selten statt Essigsäure gebraucht (s. d. Art. Bd. II. S. 1026). *V.*

Kupferglanz, auch **Kupferglas**, heifst die natürlich vorkommende Verbindung Cu_2S. Fast stets scheint dieselbe kleine Quantitäten Eisen, wahrscheinlich als FeS, zu enthalten. Zufolge der Analysen verschiedener Kupferglanze durch Klaproth, Ullmann, Thomson, Scheerer u. A. beläuft sich dieser Eisengehalt auf 0,5 bis 2,25 Proc. Nach Plattner[1]) dürfte manchen Kupferglanzen auch etwas Kupferoxyd beigemengt seyn. Derselbe fand nämlich, dass der Kupferglanz von Bogoslawsk, gleich dem Buntkupfererz, beim Erhitzen in Wasserstoffgas, einen Gewichtsverlust (1,66 Proc.) erleidet, indem sich zugleich eine kleine Menge metallisches Kupfer bildet. — Der Kupferglanz kommt meistens derb, selten krystallisirt vor. In letzterem Falle bildet er sechsseitige Tafeln, welche anscheinend hexagonal sind, bei näherer Untersuchung aber sich als rhombische Tafeln von 119° 35′ mit dem brachydiagonalen Flächenpaar zu erkennen geben. Durch Schmelzen und langsames Erstarren desselben erhielt G. Rose tesserale Krystalle, wodurch also die Dimorphie von Cu_2S und die Isomorphie von Cu_2S mit AgS nachgewiesen wird. — Vor dem Löthrohre zeigt der Kupferglanz das charakteristische Verhalten, dass er, auf Kohle geschmolzen, stark spritzt. — Findet sich sowohl auf Gängen als auf Lagern in verschiedenen Formationen, und ist eines der geschätztesten und häufiger vorkommenden Kupfererze. *Th. S.*

Kupferglimmer. Hierunter versteht man 1) ein Mineral dieses Namens, welches, nach Chenevix, aus 58 Kupferoxyd, 21 Arseniksäure und 21 Wasser; nach Damour aus 52,30 Kupferoxyd, 21,27 Arseniksäure, 1,56 Phosphorsäure, 22,58 Wasser und 2,13 Thonerde besteht. Hiernach bleibt es ungewiss, ob die Formel des Kupferglimmers zu $5CuO . AsO_5 + 12HO$ oder zu $6CuO . AsO_5 + 12HO$ anzunehmen sey. Jedenfalls besitzt die erste dieser Formeln eine wahrscheinlichere Gestalt als die zweite. Setzt man CuO isomorph mit 2HO (s. Isomorphismus, polymerer), so ergiebt sich $10CuO . AsO_5 + 2HO$. Der Kupferglimmer krystallisirt in rhomboëdrischen Formen und pflegt in dünnen sechsseitigen Tafeln aufzutreten, welche entweder einzeln aufgewachsen oder büschel- und garbenförmig gruppirt sind. Er ist von smaragd- bis spangrüner Farbe und hat diamantartigen Glasglanz. Vor dem Löthrohre decrepitirt er heftig und wird dabei in ein Pulver umgewandelt, welches die Flamme grün färbt und mit Soda zu einem Kupferkern geschmolzen werden kann. Findet sich auf der Kupfergrube

[1]) Annalen der Physik. Bd. XLVII, S. 337.

Redruth in Cornwall, begleitet von verwandten Kupfererzen. — 2) Ein Hüttenproduct, welches zuerst von Hausmann und Stromeyer[1]) näher beschrieben und untersucht wurde. Stromeyer fand darin 50,50 Kupferoxydul, 37,05 Antimonoxyd, 4,05 Bleioxyd, 0,16 Silberoxyd, 0,07 Eisenoxyd, 1,58 Kieselerde (6,59 Verlust). Einen Kupferglimmer aus einem Kupfer von Goslar fand Borchers[2]) zusammengesetzt aus 34,27 Kupfer, 23,36 Nickel, 20,53 Antimon und 18,19 Sauerstoff (2,55 unzersetzter Glimmer und 1,10 Verlust), nahe entsprechend einem Atomverhältniss von 7 Cu, 5 Ni, 1Sb und 15 O, also von 7Cu O, 5 Ni O und Sb O_3. Wenn auch der von Stromeyer untersuchte Kupferglimmer kein Kupferoxydul, sondern, wie der von Borchers analysirte, Kupferoxyd enthalten haben mag, so lässt sich nach den vorhandenen Daten doch noch keine allgemeine Formel für diese Verbindungen aufstellen. Der Kupferglimmer findet sich in manchem Gaarkupfer in goldgelben (Stromeyer) oder blassgrüngelben (Borchers), durchscheinenden, stark glänzenden, regelmäfsig 6seitigen Blättchen ausgeschieden. Das damit verunreinigte Gaarkupfer erhält dadurch ein grobkörnig krystallinisches Ansehen. Behandelt man dasselbe mit verdünnter Salpetersäure, so bleibt der Kupferglimmer zurück, gemengt mit etwas arsenikhaltigem Antimonoxyd, welches sich aus dem antimonhaltigen metallischen Kupfer gebildet hat. Durch ein Gemisch von Salzsäure und Weinsäure wird diese Beimengung aufgelöst und der Kupferglimmer rein zurückgelassen. Von Säuren wird derselben Raum angegriffen, ausgenommen von concentrirter Salzsäure, welche ihn nach anhaltendem Kochen löst. Der Kupferglimmer ist stets ein Zeichen eines sehr unreinen, besonders durch Antimon und Nickel verunreinigten Gaarkupfers. *Th. S.*

Kupfergrün. Trivialname, unter welchem man theils den erdigen Malachit, theils den Kieselmalachit zu verstehen pflegt. *Th. S.*

Kupferhammerschlag nennt man das bei der Bearbeitung des glühend gemachten Kupfers unter dem Hammer abfallende oxydirte Kupfer, welches theils aus Oxydul, theils aus Oxyd besteht. *Th. S.*

Kupferhydrür s. **Kupferwasserstoff.**

Kupferindig, nach dem italiänischen Mineralogen Covelli, auch Covellit genannt, ist natürlich vorkommendes Einfach-Schwefelkupfer CuS. Nach Walchner besteht der Kupferindig von Badenweiler aus 64,77 Kupfer, 32,64 Schwefel, 0,46 Eisen und 1,05 Blei. Er ist von indigblauer bis schwarzer Farbe, und kommt in hexagonalen Krystallen vor. Specif. Gew. = 3,8; das des Kupferglanzes Cu_2S, = 5,7. Härte noch geringer als die des letzteren, welche kaum die des Kalkspaths erreicht. Findet sich als vulkanisches Product (Vesuv, Insel Vulcano) und auf Erzgängen; auch mit Kupfererzen der Kupferschieferformation. *Th. S.*

Kupferjodid ist für sich nicht bekannt. Wenn Kupferchlorid oder Kupferoxydsalze mit Jodalkalimetallen in ihren Lösungen versetzt

[1]) Schweigg. Journ. Bd. XIX, S. 241.
[2]) Annalen der Chemie. Bd. XLI. S. 335.

werden, so fällt Kupferjodür nieder und Jod wird frei. Das Kupferjodid ist aber in Verbindung mit Ammoniak dargestellt.

Kupferjodid-Ammoniak, $CuI.2NH_3 + HO$. Wenn Kupferjodür, mit Ammoniak befeuchtet, einige Zeit der Luft ausgesetzt wird, so bildet sich eine blaue Lösung über einem schwarzen Pulver stehend. Wird jene abfiltrirt und mit Alkohol versetzt, so erhält man die Verbindung in kleinen blauen Krystallen. Hat man die Mischung so lange der Luft ausgesetzt, dass sie eine hinreichende Menge von Kohlensäure anziehen konnte, so findet beim Erwärmen vollständige Lösung statt. Beim Erkalten bilden sich zuerst einige farblose Krystalle von Kupferjodür, dann dunkelblaue Tetraëder des Kupferjodid-Ammoniaks. Alkohol schlägt noch mehr von dieser Verbindung nieder (Rammelsberg [1]). Nach Berthemot erhält man dieselbe Verbindung durch Versetzen von concentrirten ammoniakalischen, schwefelsauren oder essigsauren Kupferoxyd-Ammoniaklösungen mit Jodkaliumlösung. Sowohl in der Wärme wie in der Kälte schlägt sich das Kupferjodid-Ammoniak als blaues Krystallmehl nieder. Die abgegossene Flüssigkeit liefert bei längerem Stehen noch mehr Krystalle. Die Verbindung ist in Ammoniak und in wenig Wasser unzersetzt löslich, viel Wasser, namentlich heifses, veranlasst einen Niederschlag von grünem basischen Jodid. Kalter Weingeist und Aether wirken nicht darauf. Beim Erwärmen färben sie sich braun und hinterlassen basisches Jodid. An der Luft entweicht Ammoniak und basisches grünes Jodid bleibt zurück. Beim Erhitzen entweicht zuerst Jodammonium, dann verpufft die Masse und es bleibt ein braunrother, kupferjodürhaltiger Rückstand. *V.*

Kupferjodür, Cu_2I. Es bildet sich beim Erhitzen von Kupfer in Joddampf oder wenn Kupferchlorür in Salzsäure gelöst mit Jodkalium versetzt wird. Am besten stellt man es dar, indem man eine Lösung von Kupfervitriol in hinreichender wässeriger schwefliger Säure (Duflos) oder gleiche Aequivalente von Kupfervitriol und Eisenvitriol, zusammen (Soubeiran) aufgelöst, durch Jodkalium fällt (s. Art. Jod, Bestimmung). Es bildet sich auch durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit Jodkalium, wobei die Hälfte des Jods frei wird; zugleich scheint hierbei eine geringe Menge von Kupferjodid (s. d.) gebildet zu werden..

Es ist ein weifses Pulver, welches, bei 40° getrocknet, 1 Aeq. Wasser enthalten soll (Soubeiran), bei 100° getrocknet ist es wasserfrei, in der Glühhitze schmilzt es zu einer braunen Masse, die ein grünes Pulver liefert (Soubeiran). Nach Rose kann es in Wasserstoffgas längere Zeit bis zum Glühen ohne merkliche Zersetzung erhitzt werden. In Wasser ist es unlöslich, wässeriges Ammoniak löst nur sehr wenig davon auf (s. unten). Mit Eisenoxyd, Kupferoxyd, Manganoxyd gemischt und erhitzt, wird das Kupfer oxydirt und alles Jod entweicht. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich schwefelsaures Kupferoxyd, schweflige Säure und freies Jod. Mit Salpetersäure gekocht, wird das Kupfer oxydirt und Jod entweicht mit dem Stickoxyd. Durch Kochen des mit Wasser übergossenen Jodkupfers mit Zink, Eisen oder Zinn, wird metallisches Kupfer abgeschieden, während sich die löslichen Jodverbindungen der genannten Metalle bilden. Kaustische

[1]) Annalen der Physik. Bd. XLVIII, S. 162.

und kohlensaure Kali- oder Natronlauge nehmen das Jod auf und hinterlassen Kupferoxydul.

Kupferjodür-Ammoniak, $Cu_2I . 2NH_3$, bildet sich unter Wärmeentwickelung, wenn über Kupferjodür trockenes Ammonikgas geleitet wird. Es nimmt dabei eine braune Farbe an. Schon gelindes Erhitzen treibt wieder alles Ammoniak aus.

Durch Vermischen einer Kupferoxydulsalzlösung mit ammoniakhaltiger Jodkaliumlösung soll ein weifser Niederschlag entstehen und sich dann noch mehr davon in farblosen, glänzenden kleinen Krystallen ausscheiden. Es kann nicht leicht, ohne Zersetzung zu erleiden, getrocknet werden und färbt sich dann grün. *V.*

Kupferkies (Gelbkupfererz). Nach den Analysen von H. Rose, Hartwall, Phillips und Berthier besteht dieses Mineral aus Schwefel, Kupfer und Eisen in einem Atomverhältnisse von 2:1:1, welches zu zwei verschiedenen Formeln führt, nämlich entweder zu $CuS + 2FeS$ oder $Cu_2S . Fe_2S_3$, Erstere wurde von Phillips aufgestellt; die letztere wird jetzt fast allgemein als die wahrscheinlichste angenommen. Dass der Kupferkies ein höheres Sulfuret als FeS enthält, dafür spricht der von Berthier ermittelte Umstand, dass derselbe beim Glühen im Kohlentiegel 9 Proc. Schwefel, also den vierten Theil seines Schwefelgehaltes verliert. Aus $Cu_2S . Fe_2S_3$ wird folglich $CuS . 2FeS$ gebildet. Von Königswasser, weniger leicht von Salpetersäure, wird der Kupferkies unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Seine Krystallform ist tetragonal. Gewöhnlich kommt er in derben körnigen bis dichten Massen von messinggelber Farbe vor. Nicht selten ist er bunt angelaufen. Er besitzt vollkommen Metallglanz, ein specif. Gew. von 4,1—4,3, eine Härte ungefähr wie Flussspath und einen grünlichschwarzen Strich. — Findet sich sowohl auf Gängen als auf Lagern verschiedener Formationen, und ist, als das am häufigsten vorkommende Kupfererz, für den Metallurgen von Wichtigkeit. *Th. S.*

Kupferlasur — Lasurerz, abgeleitet von dem Persischen Worte »*labsurd*« dunkelblau — ist ein Kupfererz, welches nach den Analysen von Klaproth, Vauquelin und Phillips eine der Formel $2CuO . CO_2 + CuO . HO$ entsprechende Zusammensetzung hat. Sowohl in Säuren als in Ammoniak ist es leicht löslich. Auf Kohle vor dem Löthrohre wird es zu einem Kupferkerne reducirt. Es krystallisirt nach dem monoklinoëdrischen Systeme in Säulen von 99° 32′. Seine Farbe ist schön blau in verschiedenen Nüancen, sein Glanz glasartig, auf Krystallflächen zuweilen diamantartig. Härte ungefähr wie Flussspath; specif. Gew. = 3,7—3,9. Die Kupferlasur scheint durch Einwirkung kohlensäurehaltiger Wässer aus anderen Kupfererzen gebildet worden zu seyn. Eine derartige Entstehung wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass an Stellen, wo die Kupferlasur in beträchtlicher Menge auftritt, andere Zersetzungsproducte nicht zu fehlen pflegen. Die wegen ihrer Reichhaltigkeit berühmteste Fundstätte ist zu Chessy bei Lyon. Hier kamen die schönsten Krystalldrüsen dieses Minerals vor. Andere, zum Theil kaum weniger ergiebige Fundstätten sind an mehreren Punkten des Ural und Altai. Als untergeordneter Gemengtheil findet sich die Kupferlasur auf vielen Gängen und Lagern von Kupfererzen. Sie ist dasjenige Kupfererz, aus welchem das reinste Kupfer am leichtesten gewonnen werden kann. *Th. S.*

Kupferlegirungen. Das Kupfer zeigt im Allgemeinen viel Neigung, sich mit anderen Metallen zu verbinden. Mehrere dieser Verbindungen besitzen Eigenschaften, welche denselben eine ausgedehnte Anwendung in der Technik verschafft haben. In der folgenden Zusammenstellung ist das Wichtigste des über die Kupferlegirungen bisher Ermittelten enthalten. Kupfer und Kalium scheinen sich bei höherer Temperatur nicht mit einander zu verbinden. Serullas fand, dass man durch Glühen des Weinsteins mit Kupfer kein Kupferkalium erhält. Nach Karsten's Versuchen werden hierbei vom Kupfer höchstens 0,13 Proc. Kalium aufgenommen, welche geringe Quantität jedoch hinreicht, das Kupfer in der Hitze schon etwas weniger ductil zu machen. — Kupfer und Baryum. Nach Clarke [1]) soll man durch Erhitzen von Baryum und Kupfer vor dem Knallgasgebläse eine goldgelbe Verbindung erhalten. Lampadius [2]) erhielt durch Weifsglühen von 4 Gewichtsthln. Baryterde, 4 Gewichtsthln. Kupfer und 1 Gewichtsthl. Kohlenstaub keine solche Verbindung; die geglühte Masse zerfiel an der Luft zu Baryterde und Kupferoxyd (?). — Kupfer und Wolfram. Nach De Luyart existirt eine solche Verbindung, und soll bräunlich kupferrothe Farbe besitzen und ziemlich dehnbar seyn. — Kupfer und Molybdän bilden, nach Hjelm, eine blass kupferrothe, dehnbare Legirung, wenn das Molybdän nicht vorwaltet. — Kupfer und Mangan. Nach Bergmann röthlichweifs und sehr dehnbar. Luft und Feuchtigkeit verursachen die Oxydation derselben. — Kupfer und Arsenik. Gehlen erhitzte 100 Gewichtsthle. Kupferfeile mit einer gleichen Menge Arsenik und erhielt dadurch 158,5 geschmolzenes Arsenikkupfer, nahe der Formel Cu_4As entsprechend. Es war weifsgrau, spröde und feinkörnig. Das sogenannte Weifskupfer (auch weifser Tombak genannt) wird durch Glühen eines Gemenges von Kupfer, arseniger Säure und schwarzem Fluss erhalten. Es wurde früher, vor der Anwendung des Argentans, als silberähnliche Legirung benutzt. Ein anderes Arsenikkupfer, von der Formel Cu_3As, wird gebildet, wenn man Arsenikwasserstoffgas über trockenes Chlorkupfer leitet, wobei Chlorwasserstoff entweicht. Dieselbe Verbindung entsteht beim Hindurchleiten eines Stromes von Arsenikwasserstoffgas durch eine Kupfervitriollösung. Sie ist von schwarzer Farbe [3]). Schon 0,15 Proc. Arsenik sind, nach Karsten, hinreichend, um das Kupfer etwas kaltbrüchig, zugleich aber sehr rothbrüchig zu machen. — Kupfer und Antimon. Eine kleinblättrige, spröde Legirung von violetter Farbe, welche durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Antimon (oder Schwefelantimon) gebildet wird. Das Antimon äufsert einen ganz ähnlichen Einfluss auf die Ductilität des Kupfers wie der Arsenik. — Kupfer und Tellur. Nach Berzelius eine blassrothe Verbindung. — Kupfer und Wismuth. Beide Metalle schmelzen leicht (schon unter dem Schmelzpunkte des Kupfers) zusammen, und geben, je nach der Menge des vorhandenen Kupfers, eine mehr oder weniger rothgefärbte Legirung. 1 Gewichtsthl. Kupfer mit dem Vierfachen Wismuth giebt eine schön rothgefärbte Verbindung von blättrigem Bruche. Ein Gehalt von 0,6 Proc. Wismuth macht das Kupfer, nach Karsten, rothbrüchig. — Kupfer und Zink.

[1]) Gilb. Annal. Bd. LXII, S. 374.
[2]) Schweigg. Journ. Bd. XV, S. 146.
[3]) Kane, Annalen der Physik. Bd. XLIV, S. 471.

In Betreff dieser wichtigsten Legirung des Kupfers ist der Artikel Messing nachzusehen. — Kupfer und Kadmium. 54,29 Kupfer und 45,71 Kadmium bilden, nach Stromeyer, eine hellgelbweifse, sehr spröde Verbindung von feinkörnig schuppigem Gefüge. Erhitzt man dieselbe bis zur Schmelzhitze des Kupfers, so verflüchtigt sich ihr ganzer Gehalt an Kadmium. — Kupfer und Zinn, s. Bronze und Glockengut. — Kupfer und Blei. Schmilzt man beide Metalle bei starker Rothgluth zusammen und lässt das Gemisch langsam erkalten, so sondert es sich in zwei Schichten, von denen die untere aus einem kupferhaltigen Blei, die obere aus einem bleihaltigen Kupfer besteht. Durch rasches Abkühlen wird diese Sonderung verhindert. Erhitzt man aber das dadurch erhaltene, anscheinend homogene Gemisch, so fliefst die bleireiche Verbindung aus, während die kupferreiche ungeschmolzen zurückbleibt. Hierauf beruht der Saigerprocess. — Kupfer und Eisen lassen sich nur schwierig mit einander verbinden, woran hauptsächlich der gewöhnliche Kohlenstoffgehalt des Eisens Schuld zu seyn scheint. Daher kommt es, dass sich Roheisen und Kupfer gar nicht, wohl aber Stabeisen, und am besten sehr weiches (nur sehr wenig Kohle haltendes) Stabeisen und Kupfer zusammenschmelzen lassen. Die Intensität der Kupferfarbe wird durch einen Zusatz von Eisen, wenn derselbe das Verhältniss 1:1 nicht bedeutend überschreitet, kaum verringert, ja fast erhöht. 2 Thle. Kupfer und 1 Thl. Eisen geben eine Legirung von ausgezeichneter Festigkeit. Ein gröfserer Eisengehalt vermehrt die Härte, vermindert aber die Festigkeit, indem die Legirung ein blättriges Gefüge erhält. — Kupfer und Nickel geben eine sehr dehnbare Legirung, welche um so weifser ist, je mehr Nickel sie enthält. Dieselbe ist jedoch dem Anlaufen an der Luft leichter ausgesetzt als das Argentan (Neusilber). Nach Frick's Untersuchungen[1]) ist eine Legirung von 10 Thln. Kupfer und 1 Thl. Nickel: blass kupferroth und völlig geschmeidig; von 10 Thln. Kupfer und 2 Thln. Nickel: röthlichweifs; von 10 Thln. Kupfer und 3 Thln. Nickel fast ganz weifs; von 10 Thln. Kupfer und 4 Thln. Nickel: vollkommen silberweifs, auf dem Probirsteine nicht von Silber zu unterscheiden. — Kupfer, Nickel und Zink, s. Neusilber. — Kupfer und Quecksilber, s. Amalgam. — Kupfer und Silber lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen und geben eine mehr oder weniger röthlichweifse Legirung, welche, da sie härter als reines Silber und — bei nicht zu viel Kupfer — kaum merklich weniger weifs ist, die ausgedehnteste Anwendung als Münz- und Luxusmetall gefunden hat. — Kupfer und Gold zeigen ganz analoge Verhältnisse wie Kupfer und Silber. Die Geschmeidigkeit des Goldes wird durch einen Zusatz von ganz reinem Kupfer nur wenig vermindert. — Kupfer und Platin. Clarke erhielt durch Zusammenschmelzen gleicher Gewichtsmengen beider Metalle vor dem Knallgasgebläse eine blassgelbe, goldähnliche Legirung. — Kupfer und Palladium. 4 Thle. Kupfer und 1 Thl. Palladium geben, nach Cock, eine weifse geschmeidige Verbindung, gleiche Theile beider Metalle, nach Chenevix, eine gelbgraue spröde Legirung von 10,392 specif. Gew. Clarke erhielt durch Behandlung gleicher Volumtheile beider Metalle vor dem Knallgasgebläse ein sehr blasses, politurfähiges, ziemlich leicht schmelzbares Metall. — Kupfer und Iridium verbinden sich in der

[1]) Schweigg. Journ. Bd. XLVIII, S. 141.

Weifsglühhitze leicht mit einander. Vauquelin stellte aus 1 Thl. Iridium und 4 Thln. Kupfer ein geschmeidiges, blassrothes Metallgemisch dar, welches sich viel härter als Kupfer zeigte. — Kupfer und Osmium. Nach Tennant ist diese Verbindung sehr dehnbar und leicht in Salpetersäure löslich. *Th. S.*

Kupfermalachit s. Malachit.

Kupfernickel — Nickelkies, Rothnickelkies — ist ein Nickelerz, welches nach den übereinstimmenden Analysen von Stromeyer, Scheerer, Suckow und Ebelmen eine der Formel Ni As entsprechende Zusammensetzung hat. Ein gewöhnlich nur sehr kleiner Theil des Nickels pflegt durch Eisen, Kobalt, zuweilen auch durch Kupfer vertreten zu seyn. Nur höchst selten findet sich dies Mineral krystallisirt; die Krystalle scheinen rhombische Säulen zu seyn. Es ist von licht kupferrother Farbe, auf der Oberfläche mitunter dunkel angelaufen; besitzt Metallglanz und bräunlich schwarzen Strich; ist etwas härter als Apatit. Specif. Gew. = 7,6—7,7. Vor dem Löthrohre auf Kohle verbreitet es einen starken Arsenikgeruch und schmilzt zur spröden weifsen Metallkugel. Sowohl von Salpetersäure als Königswasser wird es leicht und vollständig zerlegt. Aus der erhitzten Auflösung in ersterer Säure scheidet sich beim Erkalten arsenige Säure als krystallinisches Pulver aus. — Der Kupfernickel, gewöhnlich von Kobalt- oder Silbererzen begleitet, findet sich auf Gängen im älteren Gebirge; so z. B. zu Schneeberg, Annaberg, Freiberg und Marienberg in Sachsen; Joachimsthal in Böhmen; Riechelsdorf und Bieber in Hessen; Wittichen in Baden; Saalfeld und Kammsdorf in Thüringen; Andreasberg im Harz u. s. w. Er ist eins der gesuchtesten Erze zur Darstellung des Nickels. *Th. S.*

Kupferoxyd, CuO. Wenn Kupfer bei freiem Luftzutritt geglüht wird, so überzieht es sich mit abspringenden schwarzen Schuppen, Kupferhammerschlag, welche, wenn hinreichend lange Luft im Glühen darauf eingewirkt hat, reines Oxyd sind, sonst häufig viel Oxydul enthalten. So dargestellt ist es kohlschwarz, selbst wenn es zum feinsten Pulver zerrieben wird. Reines Kupferoxyd gewinnt man am besten durch Glühen von kohlensaurem oder salpetersaurem Oxyd, bis alle Säure ausgetrieben ist. Bei letzterem Salz kann $^1/_3$ Kupferfeile beigemengt werden, welche dann durch die entweichende Säure ebenfalls noch oxydirt wird. Auch das schwefelsaure Oxydsalz verliert seine Säure vollständig, aber erst bei sehr hoher Temperatur.

Nach Becquerel erhält man es in metallisch glänzenden kleinen Tetraëdern, wenn 1 Thl. Kupferoxyd mit 4—6 Thle. reinem Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen und recht langsam erkalten gelassen wird. Die Masse wird nachher mit Wasser übergossen, um das Kali auszuziehen und den pulverförmig gebliebenen Antheil des Kupferoxydes abzuschlämmen. Es scheint, dass sich um so mehr Kupferoxyd löst und beim Erkalten krystallinisch ausscheidet, je stärker man es erhitzt, aber bei sehr starker und lange anhaltender Hitze erhält man oft kleine ziegelrothe Oxydulkrystalle.

Wird in eine siedende Kupferoxydsalzlösung kochende kaustische Kalilauge getröpfelt, bis die Säure von dem Kali gesättigt worden ist, so schlägt sich alles Kupfer in Form eines schweren dunkelbraunen Pulvers

als reines Oxyd nieder, welches man durch anhaltendes Waschen mit heifsem Wasser vollständig von allem Kaligehalt befreien kann.

Für die Anwendung zur Analyse organischer Körper stellt man es am besten dar durch Glühen des mit einer hinreichenden Menge von Salpetersäure befeuchteten Kupferhammerschlages, um alles vorhandene Oxydul oder Metall vollständig zu oxydiren. Auf diese Weise erhält man es in der compactesten und am wenigsten hygroskopischen Form. Man darf die Hitze zur Verjagung der Säure nicht zu sehr steigern, weil sonst das Oxyd schmilzt und zu einer nur schwer zu pulvernden oxydulhaltigen Masse erstarrt.

Das specif. Gewicht des Kupferoxyds giebt Filhol[1]) zu 6,322 an. Bei heftiger Glühhitze schmilzt es, indem ein Gemenge von Oxydul und Oxyd entsteht, beim Erhitzen mit Kohle wird es leicht zu Metall reducirt; leitet man über, bis mindestens zu dem Siedepunkt des Leinöls, erhitztes Kupferoxyd Wasserstoff, so bildet sich Wasser und reines Metall bleibt zurück. Auch Kohlenwasserstoff und alle organischen Verbindungen, auch Kohlenoxyd, reduciren sehr leicht das Oxyd, ebenso Ammoniak. Mit Letzterem bildet sich aber bei etwas hoher Temperatur nicht blofs Wasser, sondern auch der Stickstoff wird theilweise zu salpetriger Säure oxydirt.

Mit Kalium und Natrium bis zum Schmelzen dieser Metalle erhitzt, wird es unter lebhafter Feuererscheinung reducirt. Beim Schmelzen mit Cyankalium bildet sich cyansaures Kali und metallisches Kupfer. Beim Schmelzen mit Phosphor bildet sich phosphorsaures Kupferoxyd und Phosphorkupfer. Wenn ein Ueberschuss von Schwefel damit zusammengeschmolzen wird, entsteht Schwefelkupfer und eine Spur von schwefelsaurem Kupferoxyd, während schweflige Säure entweicht; ist ein Ueberschuss von Oxyd vorhanden und wird die Hitze nicht bis zur Zersetzung des gebildeten schwefelsauren Salzes gesteigert, so erhält man dies nur gemengt mit Oxydul.

Erhitzt man Kupferoxyd in der Oxydationsflamme des Löthrohrs auf Kohle, so schmilzt es, in der Reductionsflamme aber wird es unter schwacher Detonation zu einer Metallkugel reducirt. Mit Glasflüssen schmilzt es zu blauen oder grünen Gläsern zusammen. *V.*

Kupferoxyd-Ammoniak. Uebergiefst man Kupferoxyd mit Ammoniak, so findet erst dann eine Lösung statt, nachdem eine kleine Menge einer Säure zugesetzt oder Kohlensäure aus der Luft angezogen worden ist (Berzelius). Es scheint hiernach, als ob auf diese Weise nicht reines, säurefreies Kupferoxyd-Ammoniak erhalten werden könne, sondern als ob nur sehr basische Kupferoxydsalze in Ammoniak löslich seyen. Wird die Lösung von Kupferoxydul-Ammoniak, Kupfer oder Kupferoxyd mit Ammoniak übergossen und der Luft dargeboten, so erhält man prachtvoll blaugefärbte Lösungen. Zink und Kobalt schlagen das Metall daraus vollständig nieder. Eisen fällt bei Gegenwart von viel Ammoniak gar kein Kupfer und wirkt überhaupt nur auf die viel Salmiak, Kochsalz, schwefelsaures Kali und dergleichen Salze enthaltenden Lösungen. Phosphor entfärbt die Lösung, indem Kupferoxydul-Ammoniak gebildet und zuletzt metallisches Kupfer gefällt wird. Schweflige

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [3], T. XXI, pag. 415, und Annal. der Chemie, Bd. LXIV, S. 155.

Säure schlägt beim Sättigen des Ammoniaks zumeist Oxydulhydrat nieder, welches, wenn sie im Ueberschuss hinzukommt, von ihr farblos aufgelöst wird. Die mit Kupferoxyd gesättigte concentrirte Kupferoxyd-Ammoniaklösung setzt bei starker Verdünnung mit Wasser Kupferoxydhydrat ab, wird sie mit Kalilauge versetzt, so fällt diese nach einiger Zeit alles Kupferoxyd, um so schwieriger jedoch, je mehr überschüssiges Ammoniak vorhanden war; erhitzt man, so scheidet sich braunes Oxyd ab.

Kane[1]) erhielt bei der Fällung von Kupferchlorid durch nicht überschüssiges Ammoniak, wo gewöhnlich nur basische ammoniakfreie Verbindungen erhalten werden, einmal einen blauen Niederschlag dem Kupferoxydhydrat ähnlich, der sich leicht auswaschen liefs, ohne dabei sein Ammoniak zu verlieren, bis 149°, ohne Zersetzung zu erleiden, erhitzt werden konnte, bei etwas höheren Temperatur in Wasser, Ammoniak, Stickgas, Kupfer und Kupferoxydul zerfiel und eine der Formel $3 CuO . 2 NH_3 + 6 HO$ entsprechende Zusammensetzung besitzen soll.

Malaguti und Sarzeau[2]) haben eine der Formel $CuO . 2 NH_3 + 4 HO$ entsprechende Verbindung in schön blauen Krystallen erhalten, als sie in basisch chromsaures Kupferoxyd, welches in Wasser aufgeschlemmt war, Ammoniakgas bis zur völligen Lösung leiteten, durch Abkühlen auf einige Grade unter 0° einen Theil des chromsauren Kupferoxyds auskrystallisiren liefsen, und die Mutterlauge unter eine Glocke zugleich mit einem Gemenge von Kalkhydrat und Salmiak und Stücken gebrannten Kalkes brachten, um sie in einer ammoniakreichen Atmosphäre einzudampfen. Es bildete sich ein Gemisch von blauen und grünen Krystallen. Die ersteren waren basisch chromsaures Salz und luftbeständig, die letzteren waren das Kupferoxyd-Ammoniak. Neben eine wässerige Lösung von Ammoniak gestellt, zerflossen sie; die Lösung wurde abgegossen und die Verbindung durch Stehen in einer ammoniakhaltigen Atmosphäre neben gebranntem Kalk rein krystallisirt erhalten. An der Luft zerfliefsen die Krystalle unter Ammoniakverlust, beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Feuererscheinung und mit Hinterlassung von Kupfer. Erhitzt man mehrere neben einander liegende Krystalle so, dass einer zuerst zu glimmern anfängt, so pflanzt sich die Erscheinung auf die übrigen fort und es entstehen kleine wurmförmige Röhren von Kupfer, stellenweise durch Oxyd befleckt. *V.*

Kupferoxydhydrat, $CuO . HO$, bildet sich, wenn eine Lösung von Kupferoxydsalz in verdünnte, kalte, kaustische Lauge getröpfelt wird; man wäscht den erhaltenen voluminösen Niederschlag mit kaltem Wasser und trocknet denselben bei einer 25° nicht übersteigenden Temperatur, wobei er zu einer bläulichgrünen in Stücke von muschligem Bruche zerspringenden Masse eintrocknet. Einmal trocken verträgt er höhere Temperatur, ohne sich zu schwärzen. Erwärmt man aber den feuchten Niederschlag für sich oder in der Flüssigkeit, so wird er braunschwarz und dichter von wasserfreiem Oxyd. Andere technische Darstellungsmethoden s. im Art. Grün, Bremer, Bd. III, S. 701.

Ist die alkalische Lauge nicht frei von organischen Materien, so

[1]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXXII, p. 283.

[2]) Annal. de Chim. et de Phys., [3], T. IX, p. 431, und Berz. Jahresber. 24, S. 142.

bleibt ein Theil des Oxyds mit blauer oder bei geringerer Menge mit violetter Farbe gelöst. Dasselbe findet statt, wenn sie im grofsen Ueberschuss und in concentrirtem Zustand angewandt wird. Noch leichter löslich ist das Kupferoxydhydrat in kohlensauren und doppelt kohlensauren fixen Alkalien. Dampft man aber diese Lösungen ab und glüht den Rückstand, so zieht Wasser nachher nur das Alkali aus und hinterlässt wasserfreies Kupferoxyd. Auch das Hydrat ist, wie das geglühte Oxyd, in kaustischem Ammoniak fast unlöslich, wenn kein Ammoniaksalz in der Flüssigkeit enthalten ist. In Oelen löst es sich mit grüner Farbe, indem es sich mit den fetten Säuren verbindet. Kupferoxyd, in sehr kleinen Mengen in Branntwein enthalten, kann bisweilen dadurch bemerkbar gemacht werden, dass man ein kleines Stück Butter hineinlegt, welches sich, welche der Branntwein kupferhaltig ist, nach 24—48 Stunden grünlich färbt. *V.*

Kupferoxydsalze. Das Kupferoxyd ist eine starke Basis und verbindet sich mit den meisten Säuren zu Salzen, die im wasserfreien Zustande meist ungefärbt, zum Theil braun, im wasserhaltigen aber fast alle blau oder grün gefärbt erscheinen. Selbst wenn das Oxyd geglüht worden ist, löst es sich noch mit Leichtigkeit in Säuren, obwohl das Hydrat oder das kohlensaure Salz schneller davon aufgenommen wird. Die meisten Kupferoxydsalze sind löslich in Wasser, die unlöslichen meist leicht löslich in Säuren, die ersteren schmecken unangenehm metallisch, wirken giftig auf Thier- und Pflanzenorganismen und röthen Lackmuspapier. Wenn die Säure flüchtig ist, so entweicht sie beim Erhitzen, am schwierigsten findet dies bei der Schwefelsäure, aber auch bei dieser vollständig statt, wenn sehr hohe Temperatur andauernd darauf wirkt.

Kalihydrat fällt aus Kupferoxydlösungen Kupferoxydhydrat als blauen voluminösen Niederschlag, der durch Erwärmen in braunschwarzes wasserfreies Kupferoxyd übergeht, wenn das Kali in geringem Ueberschuss angewandt worden ist. Hat man eine concentrirte Kalilauge in grofsem Ueberschuss zugesetzt, so bleibt ein kleiner Theil des Kupferoxyds gelöst und wird weder durch Verdünnung mit Wasser, noch durch Kochen gefällt. Kocht man aber eine Kupferoxydlösung mit einer nicht genügenden Menge von Kalilauge, so erhält man einen hellgrünlich bleibenden Niederschlag, der aus basischem Oxydsalz besteht.

Ammoniak, den Kupferoxydlösungen in kleiner Menge zugesetzt, fällt ebenfalls grünliches basisches Salz, welches in mehr Ammoniak mit äufserst intensiv blauer Farbe löslich ist. Lösungen, welche so wenig Kupfersalz enthalten, dass keine Färbung mehr wahrzunehmen ist, werden bei Uebersättigung mit Ammoniak noch deutlich blau.

Kohlensaures Kali und Natron fällen in der Kälte aus Kupferoxydsalzen kohlensaures Kupferoxydhydrat mit blauer Farbe, welches beim Kochen durch Wasserverlust schwarzbraun wird. Kohlensaure Baryterde wirkt ähnlich, vollständig erst beim Erwärmen. Kohlensaures Ammoniak fällt ebenfalls zuerst basisches kohlensaures Kupferoxydsalz, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels mit intensiv blauer Farbe leicht löslich ist. Phosphorsaures Natron schlägt bläulichweifses phosphorsaures Kupferoxyd nieder, auch dieser Niederschlag ist in Ammoniak leicht löslich; Kali fällt aus dieser Lösung beim Kochen reines Oxyd. Cyankalium fällt die Kupferoxydlösungen gelbgrün, das gebildete Kupfer-

cyanid ist in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich. Salzsäure fällt aus dieser Lösung weifses Kupfercyanür, welches sich in überschüssiger Salzsäure löst. Durch Schwefelammonium wird die Lösung des Kupfercyanids in Cyankalium nicht gefällt, weil das Schwefelkupfer in Cyankalium löslich ist. Ferridcyankalium giebt mit Kupferoxydlösungen auch einen gelbgrünen, aber in Salzsäure nicht löslichen Niederschlag; Ferrocyankalium fällt braunrothes Ferrocyankupfer. Ist die Lösung des Kupfers sehr verdünnt, so dass selbst Ammoniak es nicht mehr durch blaue Färbung anzeigt, so färbt ein Zusatz von Ferrocyankalium, auch wenn er keinen Niederschlag mehr veranlasst, die Flüssigkeit noch roth.

Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff fällen die Kupfersalze als schwarzes Schwefelkupfer, sind die Lösungen sehr verdünnt, so erscheint der Niederschlag braun.

Schweflige Säure wirkt selbst in der Wärme nicht reducirend auf die Lösungen des Kupferoxyds in stärkeren Säuren ein, versetzt man sie aber mit schwefligsaurem Alkali und fügt nach und nach Salzsäure in kleinen Mengen unter Erwärmen hinzu, so wird das Oxyd in Oxydul verwandelt und bei Zusatz von überschüssigem Kali gelbbraun gefällt. Ueberschüssiges Ammoniak liefert farblose, an der Luft durch Oxydation blau werdende Lösungen.

Unterschwefligsaure Salze fällen beim Erwärmen schwarzes Schwefelkupfer, indem Schwefelsäure gebildet wird. Unterschwefligsaures Natron, mit Kupfervitriollösung versetzt, entfärbt diese sogleich, setzt man dann etwas Salzsäure hinzu, so bildet sich rothbraunes, unlösliches Schwefelkupfer, welches beim Stehen unter der Flüssigkeit schwarz wird und sich nicht an der Luft oxydirt (Himly [1]). Schwefelsaure Kupferoxydlösung mit frisch gefälltem Schwefelmangan, -Kobalt, -Nickel gekocht bildet Schwefelkupfer. Jodkalium fällt aus den Kupferoxydlösungen einen weifsen Niederschlag von Kupferjodür. Dieser ist in überschüssigem Jodkalium löslich. Chromsaures Kali fällt rothbraunes chromsaures Kupferoxyd, das mit grüner Farbe von Ammoniak und auch von verdünnter Salpetersäure leicht gelöst wird. Galläpfeltinctur fällt die Kupferoxydsalze nicht, Oxalsäure giebt einen blassblauen, nur in viel starker Säure löslichen Niederschlag.

Phosphorwasserstoff schlägt langsam drittel Phosphorkupfer nieder, phosphorige Säure fällt beim Erwärmen unter Wasserstoffentwickelung metallisches Kupfer. Phosphor, in einem verschlossenen Gefäfse mit Kupfervitriollösung übergossen, überzieht sich mit einer Haut von metallischem Kupfer, und die Lösung wird farblos, indem alles Kupfer sich absetzt. Allmälig bildet sich an den Berührungsflächen des Metalls mit dem Kupfer schwarzes Phosphorkupfer (A. Vogel [2]). Eisen, Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Kobalt, Nickel, Wismuth fällen aus den Kupferoxydsalzen metallisches Kupfer. Eisen wird noch sichtlich geröthet, wenn die Lösung auf 150,000 Thle. nur einen Theil Kupfer enthält, nachdem man ihr einen Tropfen Salpetersäure zugefügt hat. Aber die weingeistige Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, oder die wässerige von weinsaurem Kupferoxyd-Kali wird durch Eisen nicht gefällt. Auch wird die wässerige, möglichst neutrale salpetersaure Lösung durch Eisen nur

[1]) Annalen der Chemie. Bd XLIII. S. 151.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. VIII, S. 109.

wenig zersetzt, und gar nicht, wenn sie auch nur geringe Mengen von Silber enthält.

Viele organische Substanzen bewirken die Reduction der Kupferoxydsalze zu Oxydulsalzen, namentlich beim Kochen, jedoch stets langsam und unvollständig in neutralen Lösungen, weit schneller bei Vorhandenseyn von freiem Alkali. Traubenzucker, mit einer Kupfervitriollösung und freiem Alkali versetzt, fällt schon in der Kälte alles Kupfer als Oxydul. Rohrzucker wirkt unter denselben Umständen nicht reducirend, erst beim Kochen wird Oxydul gebildet, ein Theil des Kupfers bleibt aber mit blauer Farbe gelöst. Aus einer viel Weinsäure enthaltenden Lösung wird durch einen Ueberschuss von Alkali kein Kupfer gefällt oder reducirt, sondern es bildet sich lösliches, blaues, weinsaures Kupferoxyd-Kali. In solchen, nicht flüchtige organische Substanzen enthaltenden Lösungen kann man oft, nachdem sie schwach angesäuert wurden, das Kupfer durch Blutlaugensalz, auch wohl durch Schwefelwasserstoff nachweisen. Am leichtesten aber gelingt es, wenn man in die ganz schwach angesäuerte Flüssigkeit ein blankes Eisen stellt. Bei zu sauren Lösungen würde das sich von dem Eisen entwickelnde Wasserstoffgas das abgesetzte Kupfer losreifsen.

Das reine Kupferoxyd, sowie seine meisten Verbindungen, z. B. mit Kohlen-, Essig-, Schwefel-, Salpeter-, Phosphorsäure, färben, in der äufseren Flamme des Löthrohrs erhitzt, dieselbe intensiv grün. Mit Borax und Phosphorsalz an dem Platindraht in der äufseren Flamme geschmolzen geben sie grüne Gläser in der Wärme, beim Erkalten wird die Phosphorsalzperle blau; ist die Menge des Kupfers gering, so wird auch die Boraxperle beim Erkalten blau, sonst bleibt diese grün. In der inneren Flamme wird das Boraxglas braunroth, was man durch Zinnzusatz befördern kann. Es wird dabei leicht ein Theil des Kupfers als Metall abgeschieden. Aehnlich verhält sich die Phosphorsalzperle, bei geringem Kupfergehalt erscheint sie, nach dem Erkalten, bisweilen durchsichtig rubinroth, in der Hitze farblos. Spuren von Antimon oder Wismuth lassen die mit Zinn behandelte kupferhaltige Perle grau oder schwarz werden.

Von Soda wird das Kupferoxyd in der äufseren Flamme zu einem klaren grünen Glase aufgelöst, welches beim Erkalten undurchsichtig wird. Auf Kohle, mit der inneren Flamme behandelt, schmilzt das reducirte Kupfer und kann nach dem Abschlemmen der Kohle leicht erkannt werden. *V.*

Kupferoxydul, rothes Kupferoxyd, Cu_2O. Es kommt in der Natur als Rothkupfererz vor. Am besten stellt man es dar, indem man 5 Thle. Kupferchlorür, aus Kupferchloridlösung durch Abdampfen und Schmelzen erhalten, mit 3 Thln. wasserfreiem kohlensauren Natron mengt, bei gelinder Glühhitze schmilzt, und die erkaltete Masse mit Wasser auszieht, welche das Oxydul als schön rothes, nicht krystallinisches Pulver zurücklässt (Wöhler und Liebig), oder man versetzt eine Lösung von gleichen Theilen Kupfervitriol und Zucker mit so viel Natronlauge, dass das Kupfer völlig gelöst wird, und erwärmt gelinde, wodurch sich wasserfreies, krystallinisches Oxydul abscheidet (Mitscherlich). Böttger[1]) giebt eine genauere Vorschrift, um auf die-

[1]) Annal. der Chemie, Bd. XXXIX, S. 176.

selbe Weise sehr schön gefärbtes Oxydul zu erhalten. Man giefst kalt gesättigte Kupfervitriollösung in überschüssige Kalilauge, lässt den Niederschlag absetzen, wäscht mit kaltem Wasser und presst aus. Das noch feuchte Hydrat vertheilt man in seinem 7fachen Gewicht Wasser, nachdem man darin 3 Thle. Zucker gelöst hat, und fügt eine Lösung von 2 Thln. Kalihydrat in eben so viel Wasser, als man zu dem Zucker gesetzt hat, hinzu, schüttelt gut um, giefst durch Leinwand und erwärmt unter fleifsigem Rühren auf dem Wasserbade. Das sich absetzende Oxydul ist, nachdem es gut ausgewaschen, rein und von sehr schön rother Farbe. Auch erhält man dasselbe, wenn man 5 Thle. Kupferoxyd mit 4 Thln. Kupferfeile, oder 29 Thle. von letzterer mit 24 Thln. wasserfreiem Kupfervitriol, oder 100 Thle. krystallisirten Kupfervitriol mit 57 Thln. krystallisirtem kohlensauren Natron, bis zum Verjagen alles Krystallwassers erwärmt und mit 25 Thln. Kupferfeile gemengt, stark glüht. Nach Becquerel kann man kleine glänzende würfelförmige Krystalle dieses Körpers darstellen, wenn man eine Röhre mit neutraler salpetersaurer Kupferoxydlösung füllt, auf den Boden etwas Kupferoxyd wirft, einen blanken Kupferstreifen hineinstellt und, luftdicht verschlossen, einige Monate ruhig stehen lässt. In ähnlichem Zustande findet es sich bisweilen auf antiken Gegenständen, die lange in der Erde gelegen haben.

Je feiner und reiner das Oxydul ist, desto schöner carminroth ist seine Farbe, durch Glühen mit Kohle oder in Wasserstoffgas, so wie durch Schmelzen mit Kalium wird es wie das Oxyd zu Metall reducirt. Mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essig-, Oxal-, Wein-, Citronensäure, selbst mit kalter, sehr verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Metall und sich lösendes Oxyd. Mit Bromwasser übergossen, entsteht Kupferbromid und Kupferoxyd. Von überschüssiger Salzsäure wird es leicht gelöst. Glasflüssen ertheilt es, wenn es unter Vermeidung von Oxydation damit zusammengeschmolzen wird, eine rubinrothe Farbe. *V.*

Kupferoxydul-Ammoniak. Wenn man Kupferoxydul oder dessen Hydrat, oder Kupferoxyd und Kupferfeile in einem verstopften Glase mit überschüssigem Ammoniak übergiefst, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die sich so leicht an der Luft oxydirt, dass, wenn man sie in einem dünnen Strahle von hoch herab in ein anderes Gefäfs giefst, sie schön blau erscheint. *V.*

Kupferoxydulhydrat, $4 Cu_2O . HO$. Wenn man die Lösung des Kupferchlorürs in Salzsäure in überschüssige Natron- oder Kalilauge giefst, oder frisch gefälltes Oxydhydrat mit einer etwas kohlensaures Natron enthaltenden Milchzuckerlösung zum Sieden erwärmt, bis es (nach wenigen Minuten) pomeranzengelb geworden ist, mit Wasser verdünnt und auswäscht, so erhält man Kupferoxydulhydrat als pomeranzengelbes Pulver, welches sich an der Luft oxydirt und in Oxydhydrat übergeht. Das Hydrat hält noch bei 100° sein Wasser zurück und verliert es erst vollständig bei 360°, ohne deshalb schon bei dieser Temperatur die Farbe zu ändern, die erst bei anfangendem Weifsglühen in die rothe des auf anderem Wege dargestellten wasserfreien Oxyduls sich verwandelt. *V.*

Kupferoxydulsalze. Das Kupferoxydulhydrat kann zwar nur in wenigen Säuren gelöst werden, ohne in Kupfer und Oxyd zu zerfallen, dennoch verbindet es sich mit den meisten Säuren, wenn es

im Entstehungsmomente mit ihnen zusammenkommt. Diese Verbindungen sind farblos oder roth im feuchten Zustande, mit Luft in Berührung gehen sie in Oxydsalze über, auch durch Behandlung mit warmer Salpetersäure und unterchloriger Säure. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus ihnen unlösliches schwarzes Kupfersubsulfuret. Kali- und Natronlauge fällen daraus Kupferoxydulhydrat, eben so die kohlensauren Alkalien. Ammoniak und kohlensaures Ammoniak geben farblose Lösungen, die sich an der Luft augenblicklich blau färben. Jodkalium schlägt Kupferjodür nieder. Ferrocyankalium giebt einen weifsen, sich an der Luft bräunenden, Ferridcyankalium einen braunrothen Niederschlag. *V.*

Kupferoxysulfuret. Es sind in neuerer Zeit mehre Verbindungen von Schwefelkupfer mit Kupferoxyd bekannt geworden. Man erhält sie auf folgende Weise:

Die auf 5 Aeq. Kupfersulfuret 1 Aeq. Oxyd enthaltende Verbindung erhält man nach Pelouze (s. Art. Kupfer, Bestimmung), wenn man in eine ammoniakalische, bis zu 75—80° erhitzte Kupferoxydlösung Schwefelnatrium eintröpfelt, bis die Farbe der Lösung eben verschwindet, den erhaltenen Niederschlag rasch abfiltrirt und aussüfst. Wird die Temperatur während des Fällens bis zu 95° oder 100° gesteigert, so nimmt das Oxysulfuret eine andere Zusammensetzung an, was man leicht nachweisen kann, wenn man das Oxysulfuret mit einer schwachen Kupferoxydsalzlösung in Ammoniak zum Kochen erhitzt, wodurch diese entfärbt wird und nun Oxydulsalz enthält.

Wird Schwefelkupfer in einer Kupferoxydlösung erwärmt, so bildet sich ebenfalls Oxysulfuret, am leichtesten wenn die Lösung alkalisch ist.

Mauméné [1]) hat gezeigt, dass bei der Darstellung von schwefliger Säure durch Behandlung von Schwefelsäure mit Kupfer der anfangs sich bildende, die Säure braun färbende Körper die Zusammensetzung $2 Cu_2S + CuO$ besitzt. Bei weiterer Einwirkung der Säure bildet sich durch Entziehen von Kupfer $2 CuS + CuO$. Wenn die Säure aus dem Rückstande kein Gas mehr entwickelt, so ist die Zusammensetzung des zurückbleibenden schwarzen Körpers $CuS + CuO$. *V.*

Kupferpecherz nennt man ein mehr oder weniger inniges Gemenge von Kupferoxyd und Eisenoxyd, welches als Zersetzungsproduct des Kupferkies auftritt und zuweilen in Pseudomorphosen nach diesem gefunden wird. Mitunter ist es durch vorwaltendes Eisenoxyd roth gefärbt, und wird dann Ziegelerz genannt. *Th. S.*

Kupferrauch, Kupferregen, nennt man die beim Gaarmachen des Kupfers zuweilen eintretende eigenthümliche Erscheinung, dass von der Oberfläche des geschmolzenen Kupfers kleine flüssige Partikel desselben in grofser Menge emporgeschleudert werden und als erstarrte Kügelchen wieder herabfallen. Es scheint dies eine ganz analoge Ursache zu haben, wie das Spratzen des Silbers; nämlich eine Absorption von Sauerstoff bei höherer Temperatur und darauf folgendes Entweichen dieses Glases bei eintretender Abkühlung. — Kupferrauch nennt ferner der gemeine Bergmann in einigen Gegenden Deutschlands

[1]) Annal. de Chim. et de Phys., [3] T. XVIII p. 311.

eine Efflorenz von Vitriolen, besonders von Eisenvitriol oder kupferhaltigem Eisenvitriol, wie sie in feuchten Kupfergruben vorzukommen pflegt. *Th. S.*

Kupferrost ist basisch kohlensaures Kupferoxyd, s. Art. Aerugo, Suppl. S. 43.

Kupfersäure, Kupfersesquioxyd, Cu_2O_3, von Walter Crum[1]) und von Krüger[2]) gleichzeitig beobachtet, von Ersterem näher untersucht. Man erhält sie in Verbindung mit Kalk, wenn zu einer Lösung von Bleichkalk, die man mit einer grofsen Menge von Kalk vermischt und bis auf 0° abgekühlt hat, eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd gesetzt wird. Es entsteht ein bläulichgrüner Niederschlag und die darüberstehende Flüssigkeit ist durch ein Kupfersalz schön blau gefärbt. Sobald die Wärme der Flüssigkeit bis zur gewöhnlichen Lufttemperatur gesteigert wird, verändert sich die Farbe, und alles Kupfer fällt als schweres schwarzes, ins Purpurne spielende Pulver zu Boden. Dabei entwickelt sich etwas Sauerstoff, dies hört aber nach 24 Stunden auf und die nun abgesetzten Körner der Verbindung lassen sich leicht von der Flüssigkeit trennen; sie werden mit eiskaltem Kalkwasser gewaschen. Beim Zerreiben geben sie ein rosenrothes Pulver. Mit heifsem Wasser übergossen entwickeln sie Sauerstoff und braunes Kupferoxyd bleibt zurück. Säuren lösen die Verbindung unter Entwickelung von Sauerstoff und etwas Kohlensäure. Silbersolution erzeugt keinen Niederschlag in der salpetersauren Lösung. Die Kohlensäure der Luft verwandelt die schwarze Farbe der Verbindung bald in die grüne des kohlensauren Kupferoxyds. Auch im luftleeren Raume neben Schwefelsäure kann die Verbindung nicht getrocknet werden, ohne in Oxyd überzugehen.

Die Kalkverbindung der Kupfersäure enthält 1 Aeq. Kalk, entspricht also der Formel: $CaO . Cu_2O_3$.

Im reinen Zustand konnte die Säure nicht erhalten werden. Ebenso wenig gelang es, Verbindungen derselben durch unterchlorigsaure Alkalien hervorzubringen, auch wenn man deren Lösungen stark mit Alkali übersättigte. Nach Krüger entsteht eine rosenrothe Lösung, wenn man durch Kalilauge, in der Kupferoxydhydrat suspendirt ist, einen raschen Chlorstrom leitet, aber die Lösung zersetzt sich bald unter Sauerstoffentwickelung und Abscheidung von Kupferoxyd. Fremy[3]) giebt an, dass, wenn man eine Legirung von Kupfer und wenig Zink mit Salpeter verpuffe und den Rückstand mit kaltem Wasser behandle, eine anfangs rosenrothe, bald aber blau und violett werdende und unter Absatz von Kupferoxyd und Entwickelung von Sauerstoff sich entfärbende Lösung erhalte. Er will durch Behandlung von Kupferoxydhydrat mit unterchlorigsaurem Alkali eine braune Lösung erhalten haben, die Sauerstoff entwickelte und Kupferoxyd absetzte. *V.*

Kupfersalmiak s. **Kupferchlorid**.

Kupferschaum, ein dem Kupferglimmer verwandtes Mineral, welches nach v. Kobell aus 43,88 Kupferoxyd, 25,01 Arseniksäure,

[1]) Annalen der Chemie. Bd. LV, S. 213.
[2]) Annalen der Physik. Bd. LXII, S. 445.
[3]) Annales de Chim. et de Phys., [3] 1844, und Polyt. Centralbl. 1845, S. 171.

17,46 Wasser und 13,65 kohlensaurem Kalk besteht, welchen letzteren Bestandtheil v. Kobell für keinen zufällig eingemengten, sondern für einen wesentlichen ansieht. Derselbe entwirft für diese Zusammensetzung die Formel: $(5CuO . AsO_5 + 10HO) + CaO . CO_2$, welche 43,67 Kupferoxyd, 25,37 Arseniksäure, 19,82 Wasser und 11,14 kohlensaurem Kalk verlangt. In Säuren wird der Kupferschaum leicht und unter Brausen gelöst. Bei seiner Behandlung mit Aetzammoniak bleibt kohlensaurer Kalk als weifses Pulver zurück. Die Beschaffenheit dieses Pulvers dürfte darüber entscheiden, ob der kohlensaure Kalk wirklich als wesentlicher Bestandtheil des Kupferschaums anzusehen ist. Zeigt sich dasselbe unter dem Mikroskope krystallinisch, so wäre die blofs mechanische Einmengung erwiesen. — Der Kupferschaum kommt in rhombischen Säulen krystallisirt vor. Seine Farbe geht vom Apfel- und Spangrünen ins licht Himmelblaue über. Er ist kaum härter als Talk, durchscheinend, theils glas-, theils perlmutterglänzend, und besitzt ein specif. Gew. von 3,1. Er ist, gleich vielen anderen verwandten Mineralien, ein Zersetzungsproduct von Kupfererzen, und findet sich besonders an mehreren Orten in Tyrol. *Th. S.*

Kupferschiefer, ein bituminöser Mergelschiefer mit eingesprengten, zum Theil silberhaltigen Kupfererzen (Buntkupfererz, Kupferkies, Kupferglanz), welcher mit dem Weifsliegenden die unterste Abtheilung der Zechsteinformation bildet. In einigen Gegenden Norddeutschlands, besonders im Mansfeldschen, am Harz, in Thüringen, Hessen und Schlesien tritt derselbe in grofser Verbreitung, selten aber in einer mehr als 2 — 3 Fufs betragenden Mächtigkeit auf. Es hat den Anschein, dass die ganze ausgedehnte Kupferschieferschicht den Boden eines ehemaligen Landsee's bezeichnet, in welchen sich kupferhaltige Quellen ergossen. Kersten[1]) giebt an, dass er im Mansfelder Kupferschiefer kleine Mengen von Vanadin gefunden habe. In mehreren der gedachten Gegenden wird der Kupferschiefer als Kupfererz gewonnen und giebt dadurch zu einem sehr bedeutenden und ergiebigen Bergbau und Hüttenbetriebe Veranlassung. Auch in England und Nordamerika kommen kupferschieferähnliche Bildungen vor. *Th. S.*

Kupferseife wird der aus einer Verbindung von fetten Säuren mit Kupferoxyd bestehende grüne Niederschlag genannt, welchen man durch Fällung einer Seifenlösung mit Kupferoxyd erhält. Er dient, mit Leinölfirniss angemacht, als eine dauerhafte Oelfarbe. Am besten verseift man zu diesem Zweck ein trocknendes Oel und fällt die Lösung der Seife mit Kupfervitriol. Um eine Broncefarbe zu erhalten, vermischt man den zur Fällung anzuwendenden Kupfervitriol mit Eisenvitriol oder Eisenoxydsalz. Noch mehr zu empfehlen ist, beide Niederschläge getrennt darzustellen, sie einzeln in Leinöl zu lösen und bis zur Erreichung der gewünschten Farbennüance mit einander zu mengen (Elsner). *V.*

Kupferseleniet. Das Selen verbindet sich mit Kupfer in zwei dem Oxydul und dem Oxyd entsprechenden Verhältnissen.

Das Kupfersubseleniet, Cu_2S, erhält man, wenn Kupfer in Selendampf erhitzt wird, oder wenn man auf glühendes Kupfer Selen

[1]) Annalen der Physik, Bd. LIII, S. 385.

wirft. Die Verbindung findet unter Feuererscheinung statt. Es bildet eine unter der Glühhitze schmelzende, stahlgraue, spröde Masse von dichtem Bruch. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt ein Theil des Selens sehr rasch, aber selbst nach langer Einwirkung bleibt das Kupfer, spröde, graulich, leicht schmelzbar.

Das Kupferseleniet, CuS, wird erhalten durch Fällung von Kupferoxydlösungen mit Selenwasserstoff als schwarze Flocken, die beim Trocknen stahlgrau werden und durch den Polirstahl einen metallischen Strich annehmen. Beim Erhitzen in Destillationsgefäfsen entweicht die Hälfte des Selens (Berzelius). *V.*

Kupfersesquioxyd s. Kupfersäure.

Kupfersmaragd s. Dioptas.

Kupferspiritus s. Essigsäure.

Kupferstein, ein Zwischenproduct bei der hüttenmännischen Gewinnung des Kupfers (s. Kupfer, Gewinnung). Die Bestandtheile desselben sind Schwefelkupfer und Schwefeleisen nebst geringeren Mengen anderer Schwefelmetalle. Folgende Zusammenstellung von Analysen verschiedener Kupfersteine zeigt das Variable ihrer Mischung.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Schwefel	26,35	24,62	26,70	21,00	24,2
Kupfer	8,32	12,00	9,81	36,20	38,6
Eisen	62,26	55,85	58,14	15,20	22,7
Blei	—	3,96	0,58	24,80	—
Zink	1,23	2,92	1,44	2,64[1])	3,7
Kieselerde . . .	0,07	0,20	1,95	Silber: 0,16	0,2
Magnesia . . .	0,44	—	—	—	—
	98,67	99,55	98,62	100,00	

I, II und III, Schwedische Kupfersteine, nach Bergsten, Johnsen und Winkler; IV, Freiberger Kupferstein, nach Ihle; V, Mansfelder Kupferstein, nach Le Chevalier. In keinem dieser Steine ist die Schwefelmenge hinreichend, um alle vorhandenen Metalle in Einfach-Schwefelmetalle, RS, umzuwandeln, so dass also der Kupferstein als ein Gemenge von Schwefelmetallen der Form RS und R_2S angesehen werden muss. In manchen Kupfersteinen, wie z. B. im Mansfelder, kommt metallisch ausgeschiedenes Kupfer vor, welches in Blasenräumen mitunter schöne draht- und haarförmige Vegetationen bildet. *Th. S.*

Kupferstickstoff, Cu_6N, von Schrötter[2]) entdeckt. Wird wohl getrocknetes Ammoniakgas bei einer Temperatur von 250° über recht lockeres Kupferoxyd geleitet, so bildet sich Stickstoffkupfer und Wasser. Es widersteht aber selbst nach langer Einwirkung leicht ein Theil des Oxydes der Reduction und andrerseits pflegt etwas salpetersaures Oxyd gebildet zu werden. Das so erhaltene Präparat bildet ein dunkelgrünes, bisweilen fast schwarzes Pulver, das bei 300° mit schwacher Explosion in seine Bestandtheile zerfällt. Die Temperatur, bei der diese Zersetzung eintritt, hängt übrigens zum Theil von dem Gase, worin sich das Stickstoffkupfer befindet, ab. In Sauerstoffgas ge-

[1]) Nickel, Zink, Antimon und Verlust.

[2]) Annal. der Chemie, Bd. XXXVII, S. 130.

schieht es bei der niedrigsten Temperatur, in atmosphärischer Luft und Kohlensäure bei höherer, in Ammoniakgas noch weniger leicht.

Wird das Stickstoffkupfer in Schwefelsäure gebracht, so entweicht das Stickgas mit Heftigkeit und metallisches Kupfer bleibt zurück; andere Säuren wirken ähnlich, nur ist die Reaction bei solchen, die wie Salpetersäure das Kupfer oxydiren, noch energischer. In trockenem salzsauren Gase bildet sich Kupferchlorid und Salmiak. Chlor erzeugt Kupferchlorid und Stickgas entweicht. Wässeriges Ammoniak veranlasst keine sichtbare Gasentwickelung, färbt sich aber allmälig blau.

Wenn man über glühendes metallisches Kupfer trockenes Ammoniakgas leitet, so wird jenes zwar krystallinisch und spröde, nimmt aber keinen Stickstoff auf (Schrötter). *V.*

Kupfersulfocyanid, Kupferrhodanid, $Cu.CyS_2$, stellt man am besten dar, wenn Kupferoxydhydrat oder kohlensaures Kupferoxyd mit überschüssiger Schwefelblausäure übergossen wird. Auch kann man ein Kupferoxydsalz durch concentrirte Schwefelcyankaliumlösung, wovon man einen Ueberschuss zuzusetzen vermeidet, fällen. Es bildet ein sammtschwarzes, nach dem Trocknen geruchloses Pulver, welches nicht ausgewaschen werden kann, da es durch Wasser zerlegt und grau wird, indem sich Sulfocyanür, etwas Blausäure und Schwefelsäure bildet. Einmal getrocknet findet diese Zersetzung, eben so wie durch Alkohol, langsamer, aber auf ganz gleiche Weise statt. Wärme beschleunigt die Veränderung. Schon etwas über 100^0 entwickelt sich zuerst Schwefelblausäure, dann Schwefelkohlenstoff, dann Schwefel, und es bleibt ein brauner Rückstand, der, mit Salpetersäure behandelt, einen gelben mellanähnlichen Körper hinterlässt (Claus) [1]. Nach Meitzendorff [2]) entweicht durch die Einwirkung der Hitze etwas Cyan, viel Stickstoff und Schwefelkohlenstoff, und ein dem Mellan ähnlicher, mit Schwefelkupfer gemengter Rückstand bleibt.

Salpetersäure zersetzt leicht das Kupfersulfocyanid, indem sie es zuerst entfärbt, dann unter Schwefelsäurebildung auflöst. In warmer Salz- und Schwefelsäure wird es zuerst weifs und löst sich dann auf. Eine sehr concentrirte Lösung von Kaliumsulfocyanür löst das Salz zu einer braunen Flüssigkeit, indem Schwefelblausäure entweicht; auf Zusatz von Wasser wird Kupfersulfocyanür gefällt. Kalilauge zerlegt das Salz, indem sie Kupferoxydul und Oxydhydrat abscheidet. Ammoniak löst es mit dunkelblauer Farbe und Zurücklassung einer gelben basischen Verbindung. *V.*

Kupfersulfocyanid-Ammoniak, $Cu.CyS_2 + NH_3$. Wenn man die durch Digestion von Kupfersulfocyanür oder -cyanid mit Ammoniak bei Luftzutritt erhaltene blaue Lösung unter öfterem Ersatz des Ammoniaks verdampft, zuletzt über concentrirte Schwefelsäure stellt oder mit Alkohol versetzt, so bilden sich kleine blaue Krystalle dieser Verbindung. Werden sie erhitzt, so schmelzen sie unter Aufschäumen, und Ammoniumsulfocyanid sublimirt. Bei höherer Temperatur erhält man dieselben Zersetzungsproducte, wie von Kupfersulfocyanid (Meitzendorff). *V.*

[1]) Journal für prakt. Chemie, Bd. XV, S. 401.
[2]) Annal. der Physik, Bd. LVI, S. 63.

Kupfersulfocyanür, $Cu_2 . CyS_2 + aq$. Diese Verbindung schlägt sich als rein weifses Pulver nieder, wenn Kupferoxydulhydrat mit Schwefelblausäure digerirt oder ein Kupferoxydulsalz mit Kaliumsulfocyanür versetzt wird. Auch bei der Fällung von Kupferoxydsalzen durch Kaliumsulfocyanid erhält man nach einiger Zeit das Kupfersulfocyanür fast rein, wenn die Lösungen stark verdünnt sind.

Bei 110⁰ getrocknet, enthält die Verbindung noch 1 Aeq. Wasser; erwärmt man aber unter fleifsigem Rühren, bis das Salz eben anfängt sich zu bräunen, so wird es wasserfrei (Liebig). Bei der trockenen Destillation erhält man unter Entweichen von Schwefelkohlenstoff Mellan mit Schwefelkupfer gemengt, bei höherer Temperatur wirkt das Mellan auf das Schwefelkupfer, treibt den Schwefel aus und es entsteht Mellankupfer, welches erst bei der Glühhitze zerlegt wird. Trägt man in bei schwacher Rothglühhitze schmelzendes Kaliumsulfocyanür Kupfersulfocyanür ein, so geht dieselbe Zersetzung vor sich. Das gebildete Mellan wirkt auf das Schwefelcyankalium, wie wenn es im reinen Zustande zugesetzt würde; es erzeugt Mellankalium und Schwefelcyan; aus letzterem bildet sich dann eine neue Menge von Mellan (Liebig) [1]. — Vor dem Erhitzen mit seinem halben Gewicht Kupferfeile gemengt, entwickelt es eine grofse Menge Gas, welches Cyan zu seyn scheint (Porret). An der Luft erhitzt, verbrennt es mit blauer Flamme. Mit dem fünffachen Gewicht an chlorsaurem Kali zusammengerieben verpufft es durch Schlag, Wärme, Elektricität oder Zusatz von concentrirter Schwefelsäure leicht. Salpetersäure zerlegt es unter Schwefelsäurebildung, indem sich anfangs Kupfersulfocyanid von schwarzer Farbe bildet. Schwefelsäure zersetzt es unter Abscheidung von etwas Schwefelkupfer (Meitzendorff). Schwefelwasserstoff wirkt auf mit Wasser übergossenes Kupfersulfocyanür ein und färbt es braun; sobald aber etwas Schwefelblausäure in der Flüssigkeit vorhanden ist, hört die Zersetzung auf (Völkel). Alkalische Lauge scheidet Kupferoxydulhydrat ab. In frisch gefälltem Zustande ist es in Ammoniak vollständig löslich, nach dem Trocknen bleibt ein unlösliches gelbes basisches Salz zurück, während eine farblose Lösung gebildet wird (Claus). *V.*

Kupfersulfurete, Schwefelkupfer. Der Schwefel verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit dem Kupfer, von denen die beiden niedrigsten Verbindungsstuffen, das Subsulfuret dem Oxydul, das Sulfuret dem Oxyd des Metalls entsprechend zusammengesetzt sind. Die Verbindungen des Kupfers mit 2, 3, 4 und 5 Aequivalenten Schwefel erhält man, nach Berzelius, durch Vermischen von Kupferoxydsalzlösungen mit den entsprechenden Schweflungsstufen des Kaliums. Es sind leberbraune Niederschläge, die sich beim Auswaschen an der Luft mit heifsem Wasser nicht oxydiren, noch überhaupt verändern, beim Trocknen schwarz werden und sich im feuchten Zustande in kohlensauren Alkalien mit gelbbrauner Farbe lösen (Berzelius). Andere Eigenschaften dieser letzteren sind nicht näher gekannt.

Kupfersubsulfuret, Halbschwefelkupfer, Cu_2S, kommt in der Natur als Kupferglanz vor. Schon bei dem Zusammenreiben von genau 4 Thln. durch Reduction aus kohlensaurem Kupferoxyd mittelst Wasserstoff bei möglichst niederer Temperatur erhaltenes fein

[1] Annal. der Chemie, Bd. L, S. 347.

vertheiltes Kupfer mit 1 Thl. über Schwefelsäure getrockneter Schwefelmilch bei gewöhnlicher Temperatur, oder von fein zertheiltem Kupfer mit Schwefelblumen in einer über 25⁰ erhitzten Reibschale, verbinden sich diese Substanzen unter einer bis zum Rothglühen sich steigernden Wärmeentwickelung (Winkelblech[1]). Auch wenn Kupferfeile und Schwefel unter Wasser gerieben werden, entsteht jenes Schwefelkupfer; ferner durch Zersetzung von Kupferoxydulsalzen mit Schwefelwasserstoff, oder durch Erhitzen von Kupfersulfuret bei abgehaltener Luft bis zum Rothglühen, wobei die Hälfte des Schwefels abdestillirt; auch wenn trockenes schwefelsaures Kupferoxyd im Kohlentiegel bis zur Weifsglühhitze erwärmt wird. 8 Thl. Kupferfeile, mit 3 Thln. Schwefel erhitzt, verbinden sich unter Feuererscheinung zu demselben Körper. Früher pflegte man zur Darstellung von Kupfervitriol an einigen Orten in besonderen Oefen Abfälle von Kupferblechen bis zum schwachen Glühen zu erhitzen und Schwefel in hinreichender Menge darauf zu werfen, und dann den Ofen zu verschliefsen. Man findet dann bisweilen die Verbindung in regelmäfsigen Octaedern krystallisirt. Sehr dünnes Kupferblech verbrennt, wenn es in einen Kolben getaucht wird, in dem man Schwefel so stark erhitzt hat, dass er mit rothem Schwefeldampf ganz gefüllt ist, mit rothem Licht. Auch Kupferoxyd, mit überschüssigem Schwefel stark geglüht, liefert Kupfersubsulfuret.

Bei abgehaltener Luft wird es durch Glühen nicht verändert, hat aber die Luft Zutritt, so entweicht schweflige Säure, und schwefelsaures Kupferoxyd, mit freiem Kupferoxyd gemengt, bleibt zurück. Selbst bei längerem Erhitzen bis zum Rothglühen in Wasserdampf wird es nur theilweise zersetzt, beim Weifsglühen aber bildet sich Schwefelwasserstoffgas, Schwefel sublimirt, Wasserstoff wird frei und das Kupfer soll regulinisch zurückbleiben (Regnault[2]). Es ist nicht angegeben, welche Verbindung der Sauerstoff hierbei eingeht. Wasserstoffgas wirkt nicht darauf ein, Phosphorwasserstoff zerlegt es beim Glühen in Schwefelwasserstoff und Kupfersubphosphoret ($3\,Cu_2S + PH_3 = 3\,HS + Cu_6P$) (H. Rose[3]). Chlorgas wirkt in der Kälte nicht, in der Wärme sehr langsam darauf ein. Kalte Salpetersäure zieht die Hälfte des Kupfers aus und hinterlässt Kupfersulfuret, heifse Salpetersäure oxydirt es vollständig. In kochender concentrirter Salzsäure ist es schwierig, unter Schwefelwasserstoffentwickelung als Kupferchlorür löslich. 10 Thle. Kupfersubsulfuret, mit 7 Thln. Salpeter geschmolzen, liefern schwefelsaures Kali und metallisches Kupfer. Beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien wird es nicht verändert, wenn man aber Kohle oder kaustisches Alkali zusetzt, wird ein Theil des Kupfers reducirt. Wird Bleioxyd damit zusammengeschmolzen, so entweicht schweflige Säure, es entsteht eine rothe Kupferoxydul und Bleiglätte enthaltende Schlacke und metallisches Blei scheidet sich ab (Berthier[4]). Blei wirkt bei der Schmelztemperatur nicht darauf ein, Kupferoxyd bildet schweflige Säure, Kupferoxydul oder metallisches Kupfer (Karsten). Eisen zerlegt es sehr unvollständig. Mit den die Rolle von Säuren übernehmenden

[1]) Annal. der Chemie, Bd. XXI, S. 34.
[2]) Annal. de Chim. et Phys., [2] T. LXII, p. 378.
[3]) Annal. der Physik, Bd. XXIV, S. 325 und XLII, S. 540.
[4]) Annal. de Chim. et Phys., [2] T. XXXIII p. 140 und T. XXXIX, p. 246.

Schwefelmetallen bildet es Schwefelsalze. In der Natur kommen häufig Verbindungen derselben mit anderen Schwefelmetallen vor, z. B. mit Schwefelsilber, -Wismuth, am häufigsten mit Schwefeleisen, Kupferkies genannt.

Kupfersulfuret, Einfach-Schwefelkupfer: CuS, wird durch Fällung von Kupferoxydsalzen mit Schwefelwasserstoff erhalten. In der Natur findet es sich als Kupferindig, ein ziemlich seltenes Mineral.

Wenn man Kupferoxydsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff behandelt oder mit Schwefelammonium versetzt, so entsteht ein anfangs brauner, beim Ansammeln braunschwarz werdender Niederschlag, der beim Trocknen grünschwarz wird, sich aufserordentlich leicht an der Luft oxydirt, dann sauer reagirt und im feuchten Zustande ganz in schwefelsaures Kupferoxyd übergeht. Er muss daher bei möglichstem Luftabschluss mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen werden.

Wenn man fein gepulvertes Kupfersubsulfuret in einer Reibschale mit starker kalter Salpetersäure reibt, so zieht diese die Hälfte des Kupfers aus und hinterlässt das Sulfuret als grünschwarzes Pulver. Beim Behandeln des Sulfurets mit heifser Salpetersäure wird alles Kupfer oxydirt, Schwefelsäure gebildet und ein Theil des Schwefels abgeschieden. Heifse concentrirte Salzsäure bildet damit, obwohl langsam, Kupferchlorür unter Schwefelwasserstoffentwickelung und Abscheidung von Schwefel. Am besten gelingt diese Zersetzung bei dem frisch gefällten Sulfuret. Aus Silbersalzen fällt dieses Schwefelsilber, indem sich das Kupfer löst. Es ist unlöslich in Lösungen von schwefliger Säure, Kali und Schwefelalkalimetall.

Ueber die Verbindungen von Kupfersulfuret mit Kupferoxyd s. den Art. Kupferoxysulfuret. *V.*

Kupfersuperoxyd: CuO_2 (?), wird nach Thénard[1]) erhalten, wenn man eine verdünnte salpetersaure Kupferoxydlösung mit kaustischer Kalilauge bei 0° fällt, den voluminösen Niederschlag auswäscht und sogleich mit einem grofsen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd übergiefst. Letzteres darf nicht mehr als den siebenten bis achten Theil des Sauerstoffs enthalten vom Wasser, worin es gelöst ist. Die blaue Farbe des Oxydhydrats geht zuerst in grün, zuletzt in gelbbraun über. Man muss alle Gefäfse und Flüssigkeiten bis 0° abgekühlt haben; es findet alsdann anfangs keine Sauerstoffentwickelung statt, sie beginnt jedoch, sobald Superoxyd in gröfserer Menge gebildet ist. Man kann durch Verdünnung der Flüssigkeit mit eiskaltem Wasser dies verlangsamen, muss aber dann bald abfiltriren und zwischen Löschpapier trocknen.

Es ist geschmack- und geruchlos, hat im reinen Zustande eine dunkel gelbbraune Farbe, zersetzt sich selbst trocken schon bei einer den Siedepunkt des Wassers noch nicht erreichenden Temperatur vollständig, im feuchten Zustande von selbst schon in 12 Stunden. Auf glühende Kohlen geworfen verpufft es schwach. In Wasser ist es unlöslich. In alkalischer Flüssigkeit entweicht der Sauerstoff sehr schnell. Verdünnte Säuren zersetzen es unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.

[1]) Dessen Lehrbuch der theor. und prakt. Chemie, Bd. II, S. 316, übersetzt von Fechner.

L. Gmelin hält es für eine Verbindung von Kupferoxyd mit Wasserstoffsuperoxyd. *V.*

Kupfertinctur, flüchtige, *Tinctura Veneris volatilis*. Wird eine Lösung von Kupferoxyd in Ammoniak (s. Kupferoxyd-Ammoniak) genannt. Sie wird unter andern erhalten, wenn man Salmiakgeist in einer nur zu $\frac{1}{6}$ davon angefüllten Flasche mit Kupferstreifen schüttelt. Boerhave hat sie zuerst als Medicament empfohlen, jetzt findet sie selten Anwendung. *V.*

Kupfervitriol. Dieses Salz kommt, ganz von der Zusammensetzung des künstlich dargestellten, $CuO.SO_3 + 5\,aq.$, als Zersetzungsproduct verschiedener Kupfererze vor, so z. B. in den Kupfergruben des Rammelsberges bei Goslar, zu Klausen in Tyrol, Fahlun in Schweden u. s. w. Ein basisch schwefelsaures Kupferoxyd aus Mexico ist Brochantit (s. d.) genannt worden. Berthier giebt ihm die Formel $4\,CuO.SO_3 + 4\,HO$. Nimmt man an, dass $1\,CuO$ durch $2\,HO$ ersetzt wird (s. Isomorphismus, polymerer), so erhält der Kupfervitriol die Formel $3(CuO).SO_3 + HO$, und der Brochantit $6(CuO).SO_3$. *Th. S.*

Kupferwasser. Trivialname für kupfer- und eisenvitriolhaltige Grubenwässer.

Kupferwasserstoff, Kupferhydrür: Cu_2H, von Wurtz[1]) entdeckt. Wenn man sich eine Lösung von unterphosphoriger Säure bereitet, indem man aus 5 Gewichtstheilen von unterphosphorigsaurem Baryt durch Schwefelsäure die Basis genau ausfällt und dann eine Lösung von 4 Gewichtstheilen Kupfervitriol zusetzt, so wird die Mischung zuerst grün, wenn man dann bis zu 70^0 erwärmt, so bildet sich ein gelber, bald braunroth werdender Niederschlag. Wird hierauf die Flüssigkeit schnell abgekühlt und filtrirt, so erhält man ein braunes Pulver, welches beim Erhitzen Wasserstoff entwickelt, beim Uebergiefsen und Erwärmen mit Salzsäure die doppelte Menge dieses Gases unter Bildung von Kupferchlorür frei werden lässt und in Chlorgas gebracht sich entzündet. Derselbe Körper bildet sich, nach Poggendorff [2]), an der negativen Elektrode, wenn man schwach angesäuerte, hinreichend verdünnte Kupfervitriollösung durch einen galvanischen Strom von mäfsiger Stärke zersetzt. Aber auch so kann er nicht unzersetzt abgenommen und untersucht werden. *V.*

Kupferwismutherz — Wismuthkupfererz, Wismuthfahlerz —, ein bisher nur bei Wittichen und Gallenbach in Baden vorgekommenes seltenes Mineral, welches nach einer sehr mangelhaften Analyse von Klaproth 34,66 Kupfer, 47,24 Wismuth und 12,58 Schwefel (5,52 Verlust) enthält. Es bildet säulenförmige Krystalle, welche büschelförmig zusammengefügt vorkommen; findet sich auch derb eingesprengt. Farbe licht bleigrau ins Stahlgraue, gewöhnlich gelblich, röthlich bis bräunlich angelaufen. *Th. S.*

Kupferziegelerz, Ziegelerz, s. Kupferpecherz.

[1]) Compt. rend. Bd. XVIII. S. 702.
[2]) Bericht der Berliner Akademie 1848 und Pharm. Centr. 1849 S. 57.

Kupolöfen heifsen die zum Umschmelzen des Roheisens für den Giefserei-Betrieb bestimmten Schachtöfen. Sie sind stets von cylindrischer Gestalt, und bestehen aus einem Gemäuer von feuerfesten Thonziegeln, welches durch einen aus gusseisernen Platten gebildeten Mantel zusammengehalten wird. Die niedrigsten, jedoch unzweckmäfsigsten Kupolöfen haben eine Schachthöhe von 4 — 5 Fufs. Am gewöhnlichsten ist eine Schachthöhe von 6 — 7 Fufs. Neuerlich hat man angefangen sich bedeutend höherer Oefen mit Vortheil (Ersparniss an Brennmaterial) zu bedienen. Der Durchmesser des cylindrischen Ofenschachtes variirt zwischen 20 und 36 Zoll, je nachdem man eine Form oder deren zwei anwendet, und je nachdem der Ofen zur Ansammlung mehr oder weniger bedeutender Gusseisenmassen bestimmt ist. *Th. S.*

Kuteragummi (Kutiragummi, Kuticagummi), syn. mit Bassora Gummi, s. d. und Art. Gummi.

Kyanäthin, organische Salzbasis von Frankland und Kolbe[1]) entdeckt.

Formel: $C_{18}H_{15}N_3$.

Bei der Zersetzung des Cyanäthyls durch Kalium (s. Aethylcyanür, Suppl. S. 73) bleibt in dem Rückstande, mit Cyankalium gemengt, eine in Wasser unlösliche Substanz, das Kyanäthin, welches durch Auswaschen mit Wasser von Cyankalium und unzersetztem Cyanäthyl getrennt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht gereinigt werden kann. Beim langsamen Erkalten scheidet es sich in kleinen irisirenden Krystallblättchen ab. Im getrockneten Zustande bildet es ein weifses, geruch- und beinahe geschmackloses Pulver, ist in kaltem Wasser unlöslich und auch in heifsem nur wenig löslich, in Alkohol in fast allen Verhältnissen löslich; die kochend gesättigte wässerige Lösung reagirt schwach, aber deutlich alkalisch. Bei ungefähr 190° schmilzt das Kyanäthin, und fängt bei circa 280° an zu sieden, erleidet aber dabei eine partielle Zersetzung. Es verträgt anhaltendes Kochen mit Kalilauge, ohne zersetzt zu werden; beim Schmelzen mit Kalihydrat im Silbertiegel destillirt es zum gröfsten Theil unverändert ab.

Das Kyanäthin hat dieselbe Zusammensetzung wie das Cyanäthyl, aber ein dreifaches Atomgewicht. Seine räthselhafte Bildung beruht daher offenbar auf einer Umlagerung der Elemente des Cyanäthyls, über deren Ursache wir noch nicht im Stande sind, uns Rechenschaft zu geben. Es scheint nur dann zu entstehen, wenn man Cyanäthyl auf Kaliumstücke tropfen lässt, und dann auch immer nur in geringer Menge, aber nicht umgekehrt durch successives Eintragen von Kaliumkugeln in das Cyanäthyl. Versuche, die Umsetzung dieser Aetherart in Kyanäthin unter anderen Verhältnissen, z. B. durch Erhitzen mit Cyankalium in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 240°, zu veranlassen, sind ebenfalls erfolglos geblieben.

Jene Basis löst sich leicht in Säuren und giebt damit neutrale, zum Theil schön krystallisirende, in Wasser und Alkohol lösliche Salze von meist bitterem, herbem Geschmack.

Salpetersaures Kyanäthin: $C_{18}H_{15}N_3, HO . NO_5$, durch Auflösen der Basis in verdünnter Salpetersäure erhalten, krystallisirt beim

[1]) Annalen der Chemie, Bd. LXV, S. 281.

freiwilligen Verdunsten der Lösung in grofsen, farblosen Prismen, durch Umkrystallisiren gereinigt, reagirt es vollkommen neutral.

Das schwefelsaure und salzsaure Kyanäthin scheinen in Folge ihrer Leichtlöslichkeit nur äufsert schwierig zu krystallisiren. Das essigsaure Salz verliert beim Abdampfen im Vacuum Essigsäure und hinterlässt eine unlösliche basische Verbindung. — Das oxalsaure Kyanäthin kann leicht in grofsen Krystallen erhalten werden. Am meisten ist das trichlormethyldithionsaure Kyanäthin durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Kyanäthin-Platinchlorid: $C_{18}H_{15}N_3, HCl + PtCl_2$, scheidet sich beim Vermischen concentrirter wässeriger Lösungen von salzsaurem Kyanäthin und Platinchlorid als ein gelblich rothes, krystallinisches Pulver aus; es ist in Alkohol, auch in einer Mischung von Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Wasser schwieriger löslich, und krystallisirt daraus beim langsamen Verdunsten in grofsen rubinrothen Octaëdern. Die alkoholische Lösung erleidet leicht, besonders beim Kochen, eine Zersetzung, in Folge deren Ammonium-Platinchlorid sich abscheidet.

H. K.

Kyanisiren hat man nach Kyan, einem Engländer, das von ihm zuerst angewandte Verfahren genannt, Holz mit Quecksilberchloridlösung zu tränken, um es gegen die Einwirkung der Feuchtigkeit und Fäulniss erregender Agentien zu schützen.

Meistens pflegt man das Holz ganz einfach in lange wasserdichte, hölzerne Tröge, welche die Lösung enthalten, einzulegen und im Verhältniss zu seiner Dicke darin kürzere oder längere Zeit zu belassen. Nach Erfahrungen bei der Kyanisirung von Eisenbahnschwellen auf der Heidelberg-Mannheimer Bahn soll man

Hölzer von	0,25	Fufs Stärke	4 Tage,		
»	»	0,35 — 0,50	Fufs Stärke	7 Tage,	
»	»	0,50 — 0,65	»	» 10	»
»	»	0,65 — 0,85	»	» 14	»
»	»	0,85 — 1	»	» 18	»

in die Lösung einlegen, welche 1 Pfd. Sublimat auf 200 Pfd. Wasser enthält. Die herausgenommenen Hölzer werden mit Wasser abgewaschen, mit Reiserbesen abgerieben, und dann unter einem Wetterdache vor Regen und Sonne geschützt zum Trocknen aufgebaut. Die Kyanisirung kostete pr. Cub.-Fufs 11 Kreuzer, was für die dortige Gegend etwa die Hälfte des Holzpreises beträgt.

Da die Lösung durch das Einlegen von Holz an Sublimat ärmer wird, indem dieser sich vorzüglich mit den eiweifsartigen Stoffen des Pflanzensaftes zu unlöslichen Verbindungen vereinigt, und da, weil dieselbe zu wenig Salz enthält, auch andere Stoffe aus dem Holze sich in der Flüssigkeit allmälig lösen, wodurch die Anwendung von Senkwagen unthunlich wird, so hat man folgende Prüfungsmethode eingeführt, welche auf der Bildung von Jodquecksilber und dessen Löslichkeit in überschüssigem Jodkaliumlösung beruht. In eine etwa $\frac{1}{2}$ Zoll weite unten zugeschmolzene Röhre giebt man Sublimatlösung, die 1 Thl. Quecksilberchlorid in 200 Thln. Wasser enthält und bezeichnet den Stand der Flüssigkeit mit 0. Dann setzt man soviel einer Jodkaliumlösung zu, welche aus 1 Loth des Salzes mit 1 Pfd. Wasser bereitet wurde, dass der anfangs entstandene Niederschlag beim Umschütteln gerade

völlig gelöst wird. Den nunmehrigen Stand der Flüssigkeit bezeichnet man mit 1. Den Raum zwischen 0 und 1 kann man in 10 oder 100 Thle. theilen, und eben solche Grade über dem Theilstrich 1 auftragen, wenn die Röhre gut cylindrisch ist. Man kann alsdann durch allmäliges Zusetzen der Jodkaliumlösung genau die nothwendige Menge derselben finden, um aus dem bestimmten Maafse Sublimatlösung alles Quecksilber als Jodquecksilber zu fällen und dieses wieder aufzulösen, woraus sich direct der Gehalt an Sublimatlösung ergiebt.

Trotz der gröfsten Vorsicht, welche man den Arbeitern anempfahl, wie sorgfältiges Waschen der Hände und des Gesichtes gleich nach der Arbeit, Verbinden von Mund und Nase während derselben u. s. w., konnte doch einzelnen Vergiftungsfällen nicht vorgebeugt werden, die man jedoch durch sofortigen Genuss von viel Milch am besten von in Wasser eingerührtem Eiweifs unschädlich machte.

Nach Angaben des Mechanics Magazin soll man Holzwerk, welches für den Bau von Treibhäusern oder Wohnungen verwendet werden soll, nicht kyanisiren dürfen, selbst wenn es nachher mit Oelfarbe überstrichen wird. Zuerst kränkelten und starben zum Theil alle unmittelbar mit dem kyanisirten Holze in Berührung kommenden Pflanzen, später zeigte sich an allen Pflanzen im ganzen Treibhaus jahrelang der nachtheilige Einfluss.

In England[1]) hat man versucht, das Kyanisiren weniger gefährlich und schneller zu verrichten, indem man das Holz in luft- und wasserdichte Tröge einschloss und die Flüssigkeit durch Druck bis zu 100 Pfd. auf den Quadratzoll einpresste. *V.*

Kyanol, syn. mit **Anilin** (s. d. Suppl.).

Kyesthein, syn. mit **Gravidin** (s. d.).

L.

Labarraque'sches Wasser s. **Bleichflüssigkeit**, Bd. I. S. 862.

Labrador — so genannt nach der Halbinsel Labrador in Nordamerika, dem Fundorte einer ausgezeichneten Varietät dieses Minerals — ist eine zur Gruppe des Feldspaths (s. d.) gehörige Species, deren chemische Zusammensetzung durch die Formel $RO . SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3$ ausgedrückt werden kann. Das Glied RO besteht aus CaO, KO, NaO und zuweilen MgO. Delesse[2]) hat mehrere Labradore analysirt, welche einen von 0,77 bis zu 2,51 Proc. steigenden Wassergehalt besitzen. Er hat dabei gezeigt, dass diese Labradore nur dadurch zur obigen Formel führen, dass 3HO polymer-isomorph mit RO, d. h. also mit CaO, KO und NaO gesetzt werden. Da es mehrfache Fälle giebt, in welchen MgO nicht allein CaO, sondern auch KO und NaO ersetzt, so dürfte diese Annahme nicht zu gewagt seyn. — Der Labrador kry-

[1]) Timperley in Mech. Magaz. und in Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXV, S. 396.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. XLVI, S. 187.

stallisirt, wie mehrere andere Feldspäthe, nach dem triklinoëdrischen Systeme. Er zeigt grofse Neigung zur Krystall-, namentlich zur Zwillingsbildung, und tritt als Gemengtheil des Gabbro, Dolerit, Basalt, mancher Laven und, wie man neuerlich gefunden hat, vieler Porphyre und sogenannten Grünsteine auf. In quarzführenden Gesteinen ist derselbe, wie sich auch nach seiner chemischen Constitution erwarten lässt, bisher nirgends angetroffen worden. Gewöhnlich ist er mehr oder weniger gefärbt (grau in verschiedenen Nüancen, auch grünlich, röthlich, gelblich), seltener farblos. Der Labrador einiger Fundorte, besonders der von der Halbinsel gleichen Namens, ist durch ein lebhaftes Farbenspiel ausgezeichnet. In einer gewissen Richtung betrachtet, erscheint er lebhaft blau, grün, gelb oder roth gefärbt. Am schönsten wird diese Farbenwandlung bei angeschliffenen Stücken wahrgenommen. Dass dieses Phänomen kein mit der chemischen oder physischen Beschaffenheit dieses Minerals eng verknüpftes ist, sondern einen entfernter liegenden Grund hat, geht sowohl daraus hervor, dass die meisten Labradore ein solches Farbenspiel nicht zeigen, als auch daraus, dass es farbenwandelnde Feldspathe giebt, welche keine Labradore sind. — Mit dem Labrador in chemischer und krystallographischer Beziehung nahe verwandt ist der Rhyakolith (s. d.). — Ein anderes hierher gehöriges, von Delesse entdecktes und Vosgit (Vogesen-Feldspath) genanntes Mineral besteht nach diesem Chemiker aus 49,32 Kieselerde, 30,07 Thonerde, 0,70 Eisenoxyd, 0,60 Manganoxydul, 1,96 Talkerde, 4,25 Kalkerde, 4,85 Natron, 4,45 Kali und 3,15 Wasser, entsprechend einem Sauerstoff-Verhältnisse von $SiO_3 : Al_2O_3 : RO : HO = 25{,}62 : 14{,}26 : 4{,}09 : 2{,}80$, welches in dieser Gestalt zu keiner Formel führt. Nimmt man dagegen mit Delesse an, dass die oben gedachte Isomorphie stattfindet, so erhält man $SiO_3 : Al_2O_3 : (RO) = 25{,}62 : 14{,}26 : 5{,}02$ oder nahe $25 : 15 : 5 = 5 : 3 : 1$, entsprechend der Formel $3\,(RO)\,.\,SiO_3 + 3\,Al_2O_3\,.\,2\,SiO_3$, welches die Formel des Barsowit und Bytownit ist (s. Feldspath, Bd. III. S. 44 und 45). Die bisher in der Feldspathreihe stattgefundene Lücke — indem es an einem Feldspathe von dem Atomenverhältniss $SiO_3 : Al_2O_3 : RO = 5 : 3 : 3$ mangelte — erscheint jetzt mithin als ausgefüllt. Der Vosgit bildet einen Gemengtheil gewisser Porphyre der Vogesen. Es ist von grünlicher Farbe und besitzt ein specif. Gewicht von 2,77 [1]. *Th. S.*

Lac sulfuris s. **Schwefelmilch**.

Lac Terrae, syn. mit **Magnesia alba**, s. **Magnesia, basisch kohlensaure**.

Lack. Mit diesem Namen pflegen drei ganz verschiedene Dinge bezeichnet zu werden; erstens das Harz, welches unter dem Namen Gummilack (s. Bd. III. S. 738) bekannt ist, ferner diejenigen Firnisse, welche Harze als wentsentlichen Bestandtheil gelöst enthalten, und daher bezeichnender Lackfirnisse genannt werden, und endlich die eigentlichen Lackfarben, Verbindungen organischer Farbstoffe namentlich mit Thonerde oder Zinnoxyd, deren Bereitung und Eigenschaften in dem Artikel Lackfarben genauer beschrieben sind. *V.*

[1] Delesse im Journ. f. prakt. Chemie, l. c.

Lack-dye. Ein aus dem Gummilack gewonnenes Product, welches, wie das Lack-lack, zum Rothfärben, vorzüglich der Wolle, verwandt wird. Stocklack, von den darin befindlichen Pflanzenstielen befreit, wird gepulvert und mit warmem Wasser ausgezogen. Der durch Abdampfen der Lösung erhaltene Farbstoff wird in quadratische Kuchen geformt und als Lack-dye in den Handel gebracht. Der Rückstand liefert den Körnerlack (*Lac in granis*), welcher zu Schellack verarbeitet wird. Die nähere Zusammensetzung des Lack-dye ist noch nicht gut bekannt; man weiſs nur soviel, dass es eine bedeutende Menge Harz und einen rothen, von Schildläusen (*Coccus laccae*) herrührenden Farbstoff enthält, welcher theilweise durch Wasser, vollständiger durch Säuren, besonders durch Schwefelsäure und Salzsäure, ausziehbar ist.

Bei Anwendung des möglichst reinen Farbstoffs erhält man Farben, welche den durch Cochenille erhaltenen nicht nachstehen. Das rohe Lack wendet man jedoch vorzugsweise bei rothgelben Nüancen an, weil die zarteren, wie Rosa, durch die zur Auflösung des Lacks angewandten Säuren in Bezug auf Glanz leiden. Soll mit Lack-dye gefärbt werden, so bedarf es noch einiger Zubereitungen, um den Farbstoff aus seinen Verbindungen auszuscheiden. Bancroft wandte zu dem Zweck Schwefelsäure an, theils wegen der Wohlfeilheit derselben, theils weil der Farbstoff bei vorsichtiger Behandlung dadurch keine merklichen Veränderungen erleidet.

Vorschriften für die Zubereitung des Lack-dye behufs des Färbens sind folgende:

1) Ein Gemenge von 4 Thln. Lack mit concentrirter Schwefelsäure wird im Sommer 24, im Winter 48 Stunden stehen gelassen, darauf unter Umrühren mit 32 Pfund kochenden Wassers verdünnt und wieder zum Absetzen des Rückstandes hingestellt. Die klare Flüssigkeit wird in einen bleiernen Kessel gegossen und mit dem Waschwasser des vorhin gebliebenen Rückstandes gemischt. Alsdann wird die Lösung mit soviel Kalk gesättigt, dass $^4/_5$ der angewandten Schwefelsäure neutralisirt werden. Der Niederschlag von Gyps wird dann entfernt und die Flüssigkeit weiter zum Färben verwandt. Diese Behandlungsweise findet in England die meiste Anwendung.

2) 32 Thle. Lack-dye werden mit 10 bis 12 Thln. Schwefelsäure von 1,85 oder Salzsäure von 1,13 specif. Gew., beide mit der dreifachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt, angerieben. Das Gemenge wird im Winter 48, im Sommer 24 Stunden stehen gelassen und dann mit einer nöthigen Menge Flusswassers versetzt.

3) 32 Thle. Lack-dye werden mit 12 Thln. Salzsäure von 1,148 specif. Gew., welche mit gleichem Gewichte Wasser verdünnt ist, angerührt. Das 24 Stunden stehen gelassene, öfters umgerührte Gemenge wird zuletzt mit Wasser versetzt.

Jetzt wird Lack-dye fast ausschlieſslich mit Salzsäure behandelt. Um damit zu färben, setzt man zu jedem Pfunde $^3/_4$ Pinte s. g. Lackgeist (*Lac spirit*), eine Lösung von Zinnchlorür, welche durch Auflösen von 1 Pfund Zinn in 20 Pfund rauchender Salzsäure bereitet ist. Vor dem Gebrauche lässt man die Mischung 6 Stunden ruhig stehen.

Der Lack-dye bietet im Aeuſsern kein sicheres Merkmal seiner Güte dar. Um daher in dieser Beziehung ein Urtheil fällen zu können, muss man zum Probefärben seine Zuflucht nehmen. Es geschieht dieses leicht auf folgende Weise: Man schneidet vom Walker für die Färberei vor-

bereitetes Tuch in kleine, etwa dreizöllige Stücke, um für spätere vergleichende Proben dasselbe Material zu haben. Alsdann bringt man das Tuch in eine kochende Lösung von 5 Gran gereinigtem Weinstein in $^5/_8$ Pfund reinen Wassers. Hat das Tuch einige Zeit hindurch gekocht, so setzt man ein Gemenge von 5 Gran Lack-dye und 10 Gran frisch bereitetem Zinnchlorür, mit Wasser zusammengerieben, hinzu und lässt, je nachdem der Lack von feinerer oder geringer Qualität war, 10 bis 12 oder 15 bis 20 Minuten sieden. Das durch einen Faden in der Flüssigkeit suspendirte Tuch wird dann herausgezogen, mit kaltem Wasser gewaschen, langsam getrocknet und mäfsig gepresst. Gewöhnlich wird bei der Färberei zum Lack-dye nebst Weinstein noch Schmack gesetzt (auf 2 Thle. Schmack etwa 5 Thle. Weinstein). Dieses Verhältniss ist jedoch keineswegs ein constantes; es muss vielmehr ein jeder Färber durch eigene Versuche die passenden Verhältnisse ausfindig machen. Diesem Uebelstande wird aber allmälig dadurch entgegengesteuert, dass die Färbereiwaarenhändler verschiedene Sorten in gewissen Proportionen im gepulverten Zustande mischen, so dass der Färber den auf diese Weise präparirten Lack in bekannten Verhältnissen anzuwenden im Stande ist. *Schn.*

Lackfarben (Lakes) nennt man die Verbindungen organischer Farbstoffe mit basischen Salzen der Erden oder der schweren Metalloxyde. Gewöhnlich werden Thonerde oder Zinnoxyd angewandt. Sie entstehen, wenn die klaren Abkochungen der die Farbstoffe liefernden Substanzen mit Lösungen von gewöhnlichem oder basischem Alaun vermischt werden. Meistens ist jedoch der dadurch entstehende Niederschlag nicht sehr beträchtlich, weil er in der frei werdenden Säure löslich zu seyn pflegt. Der Niederschlag enthält, auf diese Weise bereitet, neben dem Farbstoff und dem Oxyd stets noch einen Theil der Säure, worin dieses gelöst war; die Auflösung enthält dieselben Bestandtheile, nur in umgekehrtem Verhältniss, die Säure im Ueberschuss. Stumpft man letztere durch Zusatz von kaustischem oder kohlensaurem Alkali ab, so erhält man eine weit gröfsere Menge von Lackfarbe; die Farbstoffe pflegen dadurch bei hinreichender Thonerde vollständig ausgefällt zu werden.

Farbstoffe, die in reinem Wasser unlöslich sind, durch alkalische Laugen aber gelöst werden, können mit verdünnten Lösungen von Potasche oder Soda extrahirt und dann durch Alaun gefällt werden.

Auch wenn man frisch gefälltes und ausgesüfstes Thonerdehydrat mit den Farbstofflösungen kocht, erhält man Lackfarben, indem jenes sich mit dem Farbstoff verbindet und eine unlösliche, gefärbte Verbindung damit eingeht. Die Farbe der Lacke wird um so schöner, je geringer das Verhältniss der gefällten Erde ist. Für feine Lackfarben wird das Versetzen der Alaunlösung mit dem achten Theil des Alauns an Potasche genügen; für ordinärere pflegt man mehr Potasche oder Soda, nachdem die erste Fällung weggenommen, zuzusetzen; wohl auch Gips oder Kreide, wenn diese die Farbe nicht verändern, beizumengen. Häufig wird Stärke oder diese in Verbindung mit Tragantschleim, um mehr Körper zu geben, zugesetzt.

Behandlung mit Zinnlösungen ist namentlich bei den Farben zu empfehlen, deren Glanz durch Säuren gesteigert wird.

Gelbe Lackfarben liefern besonders die Abkochungen der verschiedenen Arten von Kreuzbeeren (*Rhamnus*), ferner Gelbholz (s. Gelb-

holz, Bd. III, S. 430), Wau, Scharte, Quercitron u. s. w., indem man diese, je nachdem die Farbe heller oder dunkler ausfallen soll, mit mehr oder weniger Potasche versetzt, in heifse Alaunlösung giefst. Bei Kreuzbeeren pflegt man ein ihnen gleiches Gewicht von Potasche und die Hälfte mehr Alaun zu verwenden. Letzterer muss vollkommen eisenfrei seyn, weil die Farbe sonst grünlich ausfällt. Durch Behandlung des noch feuchten Niederschlages mit Zinnsolution kann man die Farbe erhöhen.

Soll eine schöne gelbe Lackfarbe aus den stark gerbstoffhaltigen Decocten gewonnen werden, so pflegt man ihnen zuerst eine gröfsere Menge saurer Milch zuzusetzen, wodurch der gröfste Theil des Gerbstoffs ausgefällt wird.

Orangegelben Lack erhält man durch gleiche Fällung von Curcuma (s. Curcumin Bd. II, S. 380) oder besser von Orlean, den man in Potaschenlauge durch Alaun gelöst hat. Eine ordinäre Sorte von gelbem Lack, das sogenannte Schüttgelb, gewinnt man durch Vermischen der gelben Lacke mit Thon, Mergel oder Kreide; am besten aber, wenn 5 Thle. zerstofsene Kreuzbeeren mit 25 — 30 Thln. Wasser, worin 1 Thl. Alaun gelöst worden ist, ausgekocht, die klare Flüssigkeit auf 3 — 4 Thle. fein geriebene Kreide gegossen und einige Tage unter zeitweiligem Umrühren darauf stehen gelassen, dann die Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag aber gewaschen und getrocknet wird. Sollte die Farbe grünlich ausfallen, so kann man etwas gebrannten und gelöschten Kalk einrühren.

Von den rothen Lackfarben sind die schönsten die aus den Auszügen der verschiedenen Coccusarten erhaltenen, Carminlack (s. Bd. II, S. 83 und 84) genannten. Sie werden meistens aus den Rückständen bei der Carminbereitung erhalten, indem man frisch gefälltes Thonerdehydrat mit der noch rothen Lösung erwärmt. Fällt man Cochenillelösungen, die man mit Alaun versetzt hat, durch Potasche, so wird die Farbennüance weniger schön. Man kann auch die Cochenille mit Potaschenlösung ausziehen und durch überschüssigen Alaun fällen. Durch Behandlung des Lacks mit Zinnsolution erhält er erst das erforderliche Feuer. Auch aus dem Kermes (Bd. IV, S. 315) und aus dem Lac-dye lassen sich ähnliche Lackfarben darstellen. Aller Carminlack steht dem Carmin weit an Feuer nach und lässt sich leicht dadurch unterscheiden, dass letzterer in Aetzammoniak vollständig löslich, ersterer dagegen unlöslich ist.

Eine auch recht schöne, aber viel wohlfeilere Lackfarbe kann man mit Fernambukholzabsud darstellen; sie führt gewöhnlich den Namen Kugellack. Unter diesem, sowie besonders unter dem Namen Florentiner Lack, kommen aber auch bisweilen Carminlacke in den Handel. Man stellt diesen Lack dar durch Auskochen von Fernambukholz mit seinem 30 — 40fachen Gewicht an Wasser, löst dann in der klaren Farbbrühe oder auch schon anfangs in dem Wasser das gleiche bis dreifache Gewicht des Holzes in Alaun auf und fällt die Thonerde durch Potasche, jedoch nicht vollständig, aus. Setzt man vor der Fällung durch Potasche etwas Zinnauflösung zu, so erhält man einen weit feurigeren Lack. Auch wenn man statt $1/3$ des Wassers beim Auskochen Essig anwendet, wird der Lack schöner, aber auch der Verbrauch an Alkali um so gröfser. Kocht man zugleich etwas Quercitronrinde mit aus, so wird die Farbe scharlachroth. Zieht man das Holz mit Potaschen-

lauge aus und fällt diese durch Alaunlösung, so erhält man zwar am meisten, aber den wenigst schönen Lack.

Hat man geringe Sorten Roth- oder Brasilienholz, so kann daraus dennoch ein schöner Lack gewonnen werden, wenn man den Auszug bis auf das Dreifache des Holzgewichtes eindickt, $^1/_6$ abgerahmte Milch zugiefst, wodurch mit dem Käse gelbbrauner Farbstoff abgeschieden wird, dann die helle Lösung mit ihrem zehnfachen Wasser, in dem Alaun gelöst ist, verdünnt, etwas Zinnsolution zugiefst und mit nicht allzuviel Potasche niederschlägt. Mit Stärkemehl und etwas Tragantschleim rührt man den gut ausgewaschenen abgetropften Niederschlag zu einer Masse zusammen, die man im Schatten trocknet. Viel dauerhafter und echter als die genannten Lacke ist der Krapplack. Man sucht den gelben Farbstoff des Krapps entweder durch vorläufiges Gähren der mit Wasser angerührten gemahlenen Wurzel oder durch Ausziehen mit der vierfachen Menge kalten Wassers zu entfernen; letzteres kann man zweimal wiederholen, wobei man allerdings auch einen Theil des rothen Farbstoffes verliert, giefst dann ebensoviel Wasser auf und digerirt im Wasserbade, wobei man $^1/_4$ des Wurzelgewichtes an Alaun zufügt, seiht und filtrirt warm und fällt die klare Lösung durch portionenweise zugesetztes kohlensaures Alkali. Die zuerst sich bildenden Niederschläge sind die schönsten und intensivst gefärbtesten.

Den schönsten Krapplack aber erhält man, wenn man durch Behandlung der Wurzel mit concentrirter Schwefelsäure Garancin (s. Bd. III, S. 335) darstellt und die so erhaltene Krappkohle mit ihrem gleichen bis doppelten Gewicht Alauns in dem 20fachen Wasser gelöst auszieht und die Farbbrühe durch Potasche niederschlägt.

Zieht man mit Carmin oder mit Krapp gefärbte Tuchscheererwolle mit Ammoniak aus und fällt die Lösung durch Alaun, so erhält man ebenfalls einen rothen Lack.

Blaue Lackfarben darzustellen hat wohl selten einen Zweck, da Berlinerblau, Ultramarin, Kobaltblau u. s. w. nebst Indigcarmin (s. Bd. IV, S. 22) allen Zwecken genügen müssen. Stellt man den Indigcarmin durch Sättigung der schwefelsauren Lösung mit gebrannter oder kohlensaurer Magnesia statt mit Kali dar, so erhält man ihn von noch schönerer Farbe. Bisweilen versetzt man die verdünnte schwefelsaure Indigsolution (s. Bd. IV, S. 52) mit Alaunlösung und fällt die Mischung durch Potasche, wodurch alsdann eine eigentliche blaue Lackfarbe erhalten wird. Blauholzauflösung mit Alaun liefert eine violette, bei Zusatz von Kupfervitriol eine blaue Lackfarbe, wenn die Lösungen mit Potasche kalt gefällt werden.

Grüne Lackfarben werden gewöhnlich aus Gemengen von blauen und gelben dargestellt. Einen sehr echten grünen Lack erhält man direct, wenn 1 Pfund zerstofsener Kaffeebohnen mit 10 Pfund Wasser ausgezogen und darin $2^1/_2$ — 3 Pfund Kupfervitriol gelöst werden. Die klare Flüssigkeit fällt man mit Aetzlauge, wobei darauf zu sehen ist, dass das Kaffeeextract im Ueberschuss bleibt, damit kein freies Kupferoxyd gefällt werde. Der Niederschlag, der ungefähr dasselbe Gewicht wie die angewandten Kaffeebohnen besitzt, bleibt, mit etwas Essig besprengt, einige Zeit feucht an der Luft liegen, wodurch die Schönheit der Farbe vermehrt wird. Braune und schwarze Lackfarben stellt man nicht dar.

V.

Lackharz ist ein Gemenge verschiedenartiger Harze, welche mit Farbstoffen und anderen vegetabilischen oder animalischen Substanzen den Stocklack, Körnerlack und das Schellack bilden. (S. d. Art. Gummilack.) Es ist in kaltem Alkohol löslich und man erhält es durch Filtriren und Abdampfen der Lösung als einen braunen, durchscheinenden, spröden, harzartigen Stoff von 1,139 specif. Gew. In absolutem Alkohol, in Salzsäure, Essigsäure, Kali und Natron ist es löslich und letztere Basen neutralisirt es. In Aether und ätherischen Oelen ist es nur theilweise löslich. Hatchett fand im Stocklack 68,0, im Körnerlack 88,5, im Schellack 90,9 Proc. Lackharz. *Schn.*

Lack-lack, Ein aus Indien zu uns kommendes, aus dem Gummilack gewonnenes Product, welches einen der Cochenille ähnlichen, färbenden Körper enthält. Er wird durch wiederholtes Auskochen des gepulverten Gummilacks mit durch kohlensaures Natron alkalisch gemachtem Wasser gewonnen. Die erhaltene Lösung von Farbstoff mit Harzen wird mit Alaun versetzt, wodurch ein Niederschlag entsteht, welcher aus gemengten Verbindungen von Thonerde mit Farbstoff und Harzen zusammengesetzt ist. Dieses Gemenge besteht etwa zu $^2/_3$ seines Gewichts aus Harzen und aus $^1/_6$ Thonerde und kommt in Form compacter harziger Massen von matt violetter Farbe, in Stücken von etwa 3 Zoll Breite und 1 Zoll Dicke in den Handel.

Nach Bancroft wird dem Lack-lack noch ein schleimiger Körper des indischen Lodu-Baumes als nützlich hinzugesetzt. Es hat jedoch diese Masse in Bezug auf Färberei keinen grofsen Beifall gefunden.

Schn.

Lackmus. Unter dem Namen Lackmus kommen zwei wesentlich verschiedene Farbtoffe im Handel vor; nämlich Lackmus in Fleckchen und Lackmus in Stücken.

Das Lackmus in Fleckchen (Tournesollappen, Bezetten, *tournesol en drapeaux*) stammt von einer Euphorbiacee, von *Crozophora* (*Croton. L.*) *tinctoria Juss.*, einer Pflanze mit rhombischen, graumehligen, zweidrüsigen Blättern, weifsfilzigem Kraute und fufshohem, ästigem Stengel. Sie wächst vorzüglich an den Küsten des Mittelmeeres. Das eingesammelte Kraut wird 24 Stunden liegen gelassen und darauf von einem verticalen, in einem runden Troge mit breiten Wänden laufenden Mühlsteine 20 Minuten bis $^1/_4$ Stunde hindurch zerrieben. Die so behandelte Masse wird in von Binsen geflochtenen Körben der Presse übergeben, wo der dunkelgrüne, fast blaue Saft in hölzernen Gefäfsen aufgesammelt wird. Unmittelbar nach dem Auspressen werden von Fett befreite Lappen grober Leinwand innig damit getränkt und an einem sonnigen, windigen Orte rasch getrocknet. Diese Lappen werden in solchem Zustande Blanquerie genannt. Alsdann werden sie ins sogen. Aluminadou gebracht, d. h. über eine 1 bis $1^1/_2$ Fufs dicke Schicht durch anfangende Gährung erwärmten Pferdemistes, welcher hinreichend ammoniakalische Dämpfe entwickelt. Um die Lappen nicht unmittelbar mit dem Miste in Berührung zu bringen, breitet man zerhacktes Stroh darüber aus, legt die Lappen darauf, überdeckt sie mit einer zweiten Schicht Stroh und das Ganze mit grobem Tuch, damit die ammoniakalischen Dämpfe nicht entweichen. Durch diese Behandlungsweise tritt der Farbstoff mit Ammoniak in Verbindung und erzeugt ein sehr schönes Blau. Damit aber die Lappen beiderseits gleichmäfsig gefärbt wer-

den, ist ein öfteres Umlegen erforderlich. Je nach der Beschaffenheit des Mistes dauert diese Operation 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunde. Die so zubereiteten, noch feuchten Lappen trocknet man abermals, tränkt sie wieder mit Saft, welchem Urin beigemischt ist, breitet sie wieder über Mist aus, und lässt sie so lange liegen, bis sie eine purpurrothe oder dunkelgrüne Farbe angenommen haben. Diese zweimal mit Saft behandelten Lappen sind zwar nicht so schön gefärbt als die ersteren, aber im Handel mehr geschätzt.

Auch die Früchte von *Crozophora tinctoria* enthalten denselben intensiv blauvioletten Farbstoff, welcher sich aus einem wässerigen, bei 60^0 erhaltenem Auszuge als lasurblaue harzige Substanz beim Eindampfen ausscheidet. Die Infusion dieses Körpers wird durch Säuren gelbroth, ohne durch Alkalien wieder eine blaue Farbe anzunehmen. Hierdurch unterscheidet sich dieser Stoff also wesentlich vom eigentlichen Lackmus. Eben so verhalten sich natürlich die Tournesollappen, oder mit dem Farbstoff getränktes Papier.

Nach Joly ist dieser Farbstoff im Zellgewebe der Pflanze im farblosen Zustande vorhanden. Er wird nach dem Tode der Pflanze, oder durch rasches Trocknen unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffs blau. Er hat nur eine sehr beschränkte Anwendung, und wird vorzüglich in Holland zum Färben der Käserinde verwandt.

Das eigentliche Lackmus oder Lackmus in Stücken wird aus *Roccella tinctoria*, einer aufrechten, cylindrischen, mit graugrünen Aesten und zerstreuten bläulichen Fruchtscheiben versehenen Flechte gewonnen, welche in Form fadiger Rasen an den Klippen des südlichen Europa, der Canarischen Inseln, der Azoren, des grünen Vorgebirges, des Caps der guten Hoffnung und der Insel Bourbon vorkommt. Sie wird unter dem Namen »Krautorseille« in Holland verarbeitet. Auch die *Lecanora tartarea*, eine in Schweden Felsen, Moose, Erdboden und Bäume überziehende Flechte mit rothgelben Fruchtlagern, wird zur Lackmusfabrikation verwandt.

Die Flechten werden einige Tage lang in einer gleichen Gewichtsmenge mit $\frac{1}{20}$ gelöschtem Kalk und eben so viel Alaun versetztem Urin eingeweicht, und etwa einen Monat der Gährung überlassen. Ueber die fernere Behandlung des Lackmus ist nichts Bestimmtes bekannt, da sie sehr geheim gehalten wird. Das in Form quadratischer dunkelblauer Kuchen von mattem erdigen Bruch in den Handel kommende Lackmus enthält eine grofse Menge Erden, welche zur Vermehrung der Masse hinzugesetzt werden. Aufserdem fand Pereira in einer grofsen Anzahl verschiedener Proben aus Holland eine Beimengung von Indigo, welche sich dadurch zu erkennen giebt, dass der mit Wasser ausgezogene Rückstand stets eine blaue Farbe behält und durch Erhitzen Dämpfe entwickelt, welche in Krystallen dem Indigo gleich sublimiren. Es enthält der Lackmus aufser diesen Stoffen organische Flechtenüberreste und ein organisches, beim Erhitzen als kohlensaures Ammoniak sich verflüchtigendes Ammoniaksalz.

Das käufliche Lackmus besteht, nach Kane[1]), aus vier an Ammoniak, Kali etc. gebundenen Farbstoffen, nämlich Erythrolein, Erythrolitmin, Azolitmin und Spaniolitmin. Diese Körper werden auf folgende Weise dargestellt: Lackmus, mit kochendem Wasser erschöpft, liefert

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. II. p. 5 — 36 u. 129; Annal. der Chemie, Bd. XXXIX, S. 25.

eine blaue Lösung und einen helleren bläulichen Rückstand (vielleicht von Indigo herrührend). Die blaue Lösung wird mit Bleizucker gefällt und der gewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem Niederschlage wird der Farbstoff durch Digestion mit Ammoniak ausgezogen, darauf die Lösung eingedampft, mit Salzsäure behandelt und mit Alkohol ausgewaschen. Der so erhaltene braunrothe Rückstand ist Azolitmin und Spaniolitmin. Wird der Rückstand des wässerigen Auszuges vom Lackmus mit Wasser angerührt, darauf bis zur stark sauern Reaction mit Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit abfiltrirt, so bleibt auf dem Filter eine rothe Masse, welche man sorgfältig auswäscht, trocknet, und darauf mit Alkohol erschöpft; die verschiedenen Auszüge werden vereinigt zur Trockne eingedampft und mit Aether behandelt, welcher beim Verdunsten das ölige, carmoisinrothe Erythrolein hinterlässt.

Die in Aether unlösliche Masse, aus welcher das Erythrolein gewonnen ist, wird durch einen heifsen trockenen Luftstrom vom Aether befreit, und stellt so das Erythrolitmin dar.

Das Azolitmin ist ein dunkelbräunlichrother, unkrystallinischer, pulverförmiger Farbstoff, welcher im Wasser wenig, besser in Alkalien, und zwar hierin mit lackmusblauer Farbe löslich ist. Die Ammoniakverbindung verliert beim Eindampfen fast alles Ammoniak und erzeugt mit Metallsalzen Lacke, in denen rothe und blaue Farben vorherrschen. Die Bleioxydverbindung ist im frischen Zustande purpurroth, wird aber beim Trocknen blau. Bei 121° getrocknet, enthält sie C 20,01, H 1,82, N u. O 17,15 und PbO 61,02, woraus Kane die Formel $3PbO . C_{18} H_{10} N O_{10}$ berechnet hat.

Ist die Zusammensetzung des Azolitmins $= C_{18} H_{10} N O_{10}$, so unterscheidet sie sich von der des Betaorceins $= C_{18} H_{10} N O_8$ durch zwei Atome Sauerstoff. Es erschiene demnach das Azolitmin als ein Oxydationsproduct des Betaorceins. Durch Einwirkung von Chlor auf Azolitmin wird es in Chlorazolitmin verwandelt (s. d. Art. Chlorazolitmin).

Spaniolitmin nennt Kane den stickstofffreien Körper, welcher bei der Darstellung des Azolitmins mit diesem gemengt und davon untrennbar zurückbleibt. Der braunrothe Rückstand, welcher auf oben angegebene Weise als Azolitmin erhalten wird, wäre demnach Spaniolitmin, wenn er stickstofffrei ist. Für die Reinheit des Azolitmins ist jedoch keine Bürgschaft gegeben. Spätere Untersuchungen müssen Aufklärung darüber geben, ob das Azolitmin vielleicht ein Gemenge oder eine Verbindung von Orcein mit einem sauerstoffreicheren Körper ist. Das Spaniolitmin ist nur in geringer Menge im Lackmus vorhanden, von hellrother Farbe, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether gar nicht löslich. Durch Alkalien wird es blau und giebt mit Metallsalzen rothe Lacke. Es besteht aus C 44,85, H 2,86, O 52,29, woraus sich die Formel $C_{18} H_7 O_{16}$ ergiebt. Die bei 121° getrocknete purpurothe Bleioxydverbindung besteht aus C 13,69, H 0,75, O 15,97 und PbO 69,59; sie lässt sich durch die Formel $5PbO . C_{18} H_7 O_{16}$ ausdrücken. Die purpurrothe, unter dem Einfluss des Lichtes sich schwärzende Silberoxydverbindung besteht aus C 18,53, H 1,18, O 25,64, Ag 54,65, welche Zusammensetzung die Formel $3AgO . C_{18} H_7 O_{16}$ giebt. — Basisch essigsaures Bleioxyd liefert in einer ammoniakalischen Spaniolitminlösung eine himmelblaue Verbindung, welche, bei 100° getrocknet, aus C, 6,93, H 0,44, O 8,08, PbO 84,55 $= 12PbO . C_{18} H_7 O_{16}$ besteht (Kane).

Drückt die Formel $C_{18} H_{10} N O_{10}$ die wahre Zusammensetzung des

Azolitmins aus, so könnte das Spaniolitmin daraus durch Abgabe von NH_3 und Aufnahme von 6 At. O entstanden seyn.

Das Erythrolein ist ein bei gewöhnlicher Temperatur halb, bei 38° ganz flüssiger rother Farbstoff, von öliger Consistenz. Er löst sich im Wasser nur sehr wenig, mehr in Alkohol und Aether mit schön rother Farbe. In Terpenthinöl ist er unlöslich. Durch Alkalien wird er nicht blau; in Ammoniak löst er sich mit reiner Purpurfarbe. Ebenso sind die Lacke, welche er mit Metallsalzen bildet, purpurroth. Seine Zusammensetzung ist, nach Kane, C 74,43, H 10,33, O 15,21 $= C_{26}H_{22}O_4$.

Das Erythrolitmin ist ein rein hellrothes, wenig in Wasser, leicht und mit tief rother Farbe in Alkohol lösliches Pulver. Die heifs gesättigte Lösung setzt weiche, glanzlose, tiefrothe Körner ab. Kalilauge löst es mit blauer Farbe auf. Die blaue Ammoniakverbindung ist im Wasser unlöslich und verliert beim Trocknen einen Theil des Ammoniaks. Erythrolitmin in kleinen Mengen im Wasser gelöst, wird durch Ammoniak, besonders beim Erwärmen, vollständig ausgeschieden. Die alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen purpurrothe Lacke. Lufttrocken enthält das Erythrolitmin 2 At. Wasser, von denen bei 100° eins ausgetrieben wird. Es enthält bei 100° getrocknet C 55,53, H 8,05, O 36,42, woraus die Formel $HO . C_{26}H_{22}O_{12}$ hervorgeht (Kane). Mit basisch essigsaurem Bleioxyd erhält man eine Verbindung von C 31,73, H 4,40, O, 19,21, PbO 44,66 $= PbO . C_{26}H_{22}O_{12}$ (Kane)

Das Erythrolitmin entsteht, nach Kane, wahrscheinlich durch Oxydation der Erythroleinsäure (Erythrolitmin $= C_{26}H_{22}O_{12}$, Erythroleinsäure $= C_{26}H_{22}O_8$). Es bildet die Hauptmasse des im Lackmus vorhandenen Farbstoffs und bedingt die Haupteigenschaften desselben.

Durch Einwirkung von Chlor auf Erythrolitmin entsteht ein Chlorerythrolitmin von lederfarbigem Aussehen. Es besteht, nach Kane, aus C 57,24, H 8,15, O 27,56, Cl 7,05, woraus sich die Formel $C_{52}H_{44}O_{19}Cl$ berechnen lässt. 2 Aeq. Erythrolitmin $= C_{52}H_{44}O_{24}$ haben demnach 5 At. Sauerstoff verloren und 1 Aeq. Chlor aufgenommen. Mit diesem im Wasser unlöslichen Chlorerythrolitmin entsteht gleichzeitig ein löslicher, noch nicht näher untersuchter Körper. Den unlöslichen Körper betrachtet Kane als eine Verbindung von unverändertem Erythrolitmin mit dem eigentlichen Chlorerythrolitmin, welchem er die Formel $C_{26}H_{22}O_7Cl$ zuschreibt: ($C_{26}H_{22}O_{12} + C_{26}H_{22}O_7Cl = C_{52}H_{44}O_{19}Cl$.)

Das Lackmus wird gleich dem Indigo durch desoxydirende Mittel entfärbt. Schwefelammonium bringt diese Entfärbung schon in einigen Minuten hervor. Die grünlich gewordene Lösung wird in Berührung mit Sauerstoff unter einer Glocke oder an der atmosphärischen Luft bald wieder blau. Schwefelwasserstoff übt denselben Einfluss darauf aus, ohne Ausscheidung von Schwefel. Die Entfärbung durch dieses Mittel scheint nicht Folge einer Verbindung zu seyn, da Alkalien bei Luftabschluss die Farbe nicht wieder herstellen. Eisenoxydulsalze, mit etwas Ammoniak versetzt, bringen ebenfalls eine Desoxydation hervor. Die Quantität des hinzuzusetzenden Eisensalzes darf nicht zu grofs seyn, weil leicht eine Verbindung des Farbstoffs mit Eisenoxydul entsteht. Auf dieses Verhalten des Lackmusfarbstoffes gestützt, stellte Desfosses[1])

[1]) Journ. für prakt. Chemie, Bd. III, S. 392.

den reinen Farbstoff dar, ohne ihn jedoch genauer untersucht zu haben. Er fällte ein Gemenge von Lackmusauszug und Eisenvitriol mit Ammoniak. Der Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und gepulvert, durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt, und aus dem gebildeten Schwefeleisen der Farbstoff mittelst Ammoniaks ausgezogen. Der durch Abdampfen gewonnene Körper enthält Stickstoff und scheint Kane's Azolitmin zu seyn.

Nach Peretti's Versuchen [1]) besteht das Lackmuspigment aus einer mit Kali und Natron verbundenen Säure. Eine alkoholische Lösung von Lackmus wurde mit Schwefelsäure versetzt, worauf schwefelsaures Kali sich ausschied. Das Filtrat, zur Trockne gedampft, hinterliefs eine pulverisirbare, in Aether lösliche und daraus sich in kleinen rothen Körnern absetzende Substanz, welche ebenfalls Stickstoff enthielt.

Lackmustinctur, in communicirenden Röhren der Einwirkung des galvanischen Stromes ausgesetzt, wird am positiven Pole roth und sauer, am negativen blau und alkalisch. Beim Eindampfen der so erhaltenen rothen Flüssigkeit bleibt eine rothe, pulverisirbare Substanz zurück, welche aus der ätherischen Lösung sich in hellrothen Punkten an die Wände des Gefäfses setzt. Die blaue Lösung, abermals der Wirkung des galvanischen Stromes dargeboten, wird am negativen Pole entfärbt, und hinterlässt beim Eindampfen eine Kali und Natron haltende Flüssigkeit. Am positiven Pole wird wiederum der rothe Körper erzeugt, welcher mit Eisenoxyd- und Silbersalzen carmoisinrothe, mit basisch essigsaurem Bleioxyd violette Niederschläge hervorbringt.

Das Lackmus wird in der Färberei nicht verwendet, es dient vorzüglich zum Blaufärben des Marmors, zum Anstrich und als Reagens in der Chemie. Die Anwendbarkeit als Reagens stützt sich auf die Eigenschaft, dass den Lackmusfarbstoffen durch freie Säure die Basen entzogen werden und so die blaue Farbe der Lackmustinctur in die rothe übergeführt wird, indem der rothe Farbstoff frei wird. Durch Alkalien wird die blaue Verbindung wieder hergestellt. Man kann also in Flüssigkeiten zunächst das Vorhandenseyn freier Säure oder freien Alkalis nachweisen, wenn auf Zusatz zu derselben blaue Lackmustinctur roth, oder rothe blau wird. Es bewirken jedoch nicht blofs freie Säuren und Alkalien diese Farbenveränderungen, sondern auch verschiedene andere Verbindungen. So reagiren die sauren Salze und die neutralen der meisten Oxyde schwerer Metalle sauer, alkalisch dagegen, aufser freien Alkalien oder alkalischen Erden, die Schwefelverbindungen derselben, so wie basische und neutrale Salze von schwachen Säuren, z. B. der Kohlensäure und Borsäure. Man bedient sich zur Reaction jedoch nicht der Lackmustinctur (des wässerigen oder alkoholischen Lackmusauszuges), sondern des Lackmuspapieres, weil auf diesem die Lackmusfarbstoffe in geringer Quantität auf einem kleinen Raume haften und sich nicht in der ganzen Flüssigkeit vertheilen können, was der Intensität der Reaction Eintrag thut.

Blaues Lackmuspapier bereitet man am besten auf folgende Weise: Man digerirt einen Theil käufliches Lackmus mit 6 Theilen Wasser, filtrirt und theilt das Filtrat in zwei gleiche Theile. In der einen Hälfte sättitg man das frei darin vorhandene Alkali mit Schwefelsäure, indem man mit einem in verdünnte Säure getauchten Glasstab so lange davon

[1]) Journ. de Pharm. T. XIV, p. 538.

unter Umrühren hinzusetzt, bis die Flüssigkeit eben roth geworden ist. Nun setzt man die andere noch blaue Hälfte der Tinctur hinzu, in welcher durch einen geringen Säureüberschuss der ersten Hälfte das meiste freie Alkali gebunden wird. Man erhält so eine blaue Flüssigkeit, in welcher so wenig freies Alkali sich befindet, dass der Empfindlichkeit der sauren Reaction kein Eintrag geschieht. Durch diese Flüssigkeit wird feines ungeleimtes Papier gezogen und auf Fäden getrocknet.

Das rothe Lackmuspapier wird dargestellt, indem man von demselben ungeleimten Papier Stücke durch mit verdünnter Schwefelsäure eben deutlich rothgefärbte Lackmustinctur zieht und wie das blaue trocknet.

In schmale Streifen geschnitten, wird es als Reagenspapier verwandt. *Schn.*

Lackmuspapier } s. Lackmus.
Lackmustinctur }

Lackroth, syn. mit Lack-dye.

Lacksäure } s. Gummilack. Bd. III. S. 742 u. 743.
Lackstoff }

Lacsatin, ein krystallinischer Stoff, welchen Pagenstecher aus der *Lactuca sativa* dargestellt hat, indem er die getrockneten Blätter und Stengel der Pflanze mit Alkohol von 90 Proc. extrahirte. Der Auszug hinterliefs nach dem Abdestilliren des Alkohols und gelindem Abdampfen ein braunes Extract, aus dem sich viel Salpeter abschied. Darnach wurde der Extract selbst durch einen Gehalt an zerfliefslichen Salzen wieder dünnflüssig. Von dem Salpeter getrennt und wieder eingedampft gab es mit Alkohol von 95 Proc. eine braune unlösliche Tinctur, welche sich durch Thierkohle fast ganz entfärben liefs. Aus dieser entfärbten Flüssigkeit schied sich beim freiwilligen Verdunsten eine schmutzig hellgelbe krystallinische Masse von wachsartiger Consistenz aus, die durch vorsichtiges Waschen mit Alkohol fast ganz weifs wurde. Sie war neutral, von bitterem Geschmack, in Wasser und Weingeist leicht löslich, aber unlöslich in Aether und ätherischen Oelen. Von concentrirter Schwefelsäure wurde sie geschwärzt, von Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. *Wp.*

Lactamid. Entsteht aus Lactid durch Behandlung mit trockenem Ammoniakgas (Pelouze [1]) und beim Kochen des lactaminsauren Ammoniaks mit Wasser (Laurent [2]).

Formel $C_6H_7NO_4$.

Es ist isomer mit Urethan, Alanin und Sarkosin. Setzt man Lactid der Einwirkung des Ammoniakgases aus, so wird es allmälig flüssig, während das Ammoniak unter Wärmeentwickelung absorbirt wird. Durch Auflösen in kochendem Alkohol erhält man beim Abkühlen schöne Krystalle von vollkommener Weifse und Durchsichtigkeit, deren Grundform ein gerades, rectanguläres Prisma ist. Auch von Wasser wird es gelöst. Es verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren und ist ohne Reaction auf

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LIII. 117.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LX. 331.

Pflanzenfarben. Durch Behandlung mit verdünnten Säuren oder Alkalien in der Wärme, oder auch beim Erhitzen mit Wasser über 100° in verschlossenen Gefäfsen wird es unter Aufnahme von Wasser in Milchsäure und Ammoniak zersetzt.

$$\underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Lactamid.}} + 2HO = \underbrace{C_6H_6O_6}_{\text{Milchsäure.}} + NH_3.$$

Die Bildung des Lactamids findet nach folgender Gleichung statt:

$$\underbrace{C_6H_4O_4}_{\text{Lactid.}} + NH_3 = \underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Lactamid.}}$$

Stkr.

Lactaminsäure. Trockenes Ammoniakgas vereinigt sich mit wasserfreier Milchsäure ($C_6H_5O_5$), unter Bildung von lactaminsaurem Ammoniumoxyd. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindung sind sehr wenig bekannt. Pelouze fand, dass 1 Aeq. wasserfreie Milchsäure 1 Aeq. Ammoniak aufnimmt, und Laurent wies nach, dass durch Platinchlorid nur die Hälfte des aufgenommenen Ammoniaks in der Form von Platinsalmiak gefällt wird. Es gelang Laurent nicht, das lactaminsaure Ammoniak in fester Form darzustellen, sondern nur in alkoholischer Lösung. Beim Abdampfen derselben zersetzte sich die Verbindung in milchsaures Ammoniak und in Lactamid. Uebrigens genügen diese Angaben, um für die Lactaminsäure die Formel: $HO . C_{12}H_{12}NO_9$ festzustellen; die Bildung des lactaminsauren Ammoniumoxyds und die Zersetzung desselben in Lactamid und milchsaures Ammoniak wird durch die Gleichungen dargestellt:

$$2(C_6H_5O_5) + 2NH_3 = NH_4O . C_{12}H_{12}NO_9$$
$$= NH_2, C_6H_5O_4 ; NH_4O . C_6H_5O_5.$$

Stkr.

Lactid, Zersetzungsproduct der Milchsäure, von Pelouze und J. Gay-Lussac entdeckt.

Formel: $C_6H_4O_4$.

Das Hydrat der Milchsäure ($HO . C_6H_5O_5$) verliert bei einer Temperatur von 130 — 140° sein Hydratwasser, indem es in wasserfreie Milchsäure $C_6H_5O_5$ übergeht; wird diese einer Temperatur von 250° ausgesetzt, so zerfällt sie in verschiedene gasförmige, flüssige und feste Producte, unter welchen das Lactid nie fehlt. Neben diesem hat man bei der Zersetzung stets Kohlenoxydgas und etwas Kohlensäure beobachtet; Pelouze fand aufserdem in dem Destillat Lacton (s. d. Art.) und Aceton, Engelhardt dagegen erhielt statt dieser Producte Aldehyd und Citraconsäure.

Zur Darstellung des Lactids setzt man möglichst entwässerte Milchsäure in einer Retorte so lange einer Temperatur von 140° aus, als noch Wasser überdestillirt, und erhöht hierauf die Wärme auf 250 — 260°. Erwärmt man anfangs zu stark, so destillirt viel unzersetzte Milchsäure über. Die in der Vorlage sich sammelnde Flüssigkeit wird im Wasserbade von den bei 100° flüchtigen Producten befreit und erstarrt hierauf beim Erkalten zu einer Krystallmasse von Lactid. Man wäscht die Krystalle mit kaltem absoluten Alkohol ab, bis sie farblos geworden sind, und löst sie endlich in möglichst wenig kochendem absoluten Alkohol auf, woraus beim Erkalten das Lactid in schönen Krystallen sich abscheidet.

Das Lactid krystallisirt in glänzend weifsen, rhombischen Tafeln (wahrscheinlich des zwei- und eingliederigen Systems). Es ist geruch-

und geschmacklos (Engelhardt[1]). Nach der Angabe von Pelouze[2]) besitzt es, wahrscheinlich in Folge einer theilweisen Umwandlung in Milchsäure, einen etwas bitteren und säuerlichen Geschmack. Bei 120° sintert es etwas zusammen (Engelhardt) und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Nach der Angabe von Pelouze schmilzt es bei 107°. Wird es rasch auf 250° erhitzt, so zersetzt es sich und liefert dabei dieselben Producte, wie die wasserfreie Milchsäure. In warmem Alkohol ist es leichter löslich als in kaltem; in kochendem Wasser löst es sich etwas auf und krystallisirt beim Erkalten zum Theil wieder heraus. Durch die Einwirkung des Wassers wird es allmälig in Milchsäure verwandelt, was weit rascher in Gegenwart von Alkalien und alkalischen Erden geschieht. Diese Rückverwandlung sowie die Bildung aus Milchsäure wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\underbrace{C_6H_4O_4}_{\text{Lactid.}} + 2HO = \underbrace{C_6H_6O_6}_{\text{Milchsäure.}}$$

Mit trockenem Ammoniakgas verbindet sich das Lactid zu einer Amidverbind Lactamid (s. d. Art.). *Stkr.*

Lactometer, Lactoscop, s. Galactometer.

Lacton. Zersetzungsproduct der Milchsäure, von Pelouze[3]) entdeckt.

Formel: $C_{10}H_8O_4$.

Wenn man die durch trockene Destillation der Milchsäure erhaltenen flüssigen Producte (vergl Art. Lactid) bei gelinder Wärme destillirt, und die bis zu 120° übergehende Flüssigkeit mit etwas Wasser vermischt, so scheidet sich ein leichtes Oel ab, welches durch mehrtägiges Stehen über Chlorcalcium und Destillation von Wasser befreit wird. Das auf diese Weise erhaltene wasserfreie Lacton ist eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, welche sich an der Luft allmälig dunkler färbt. Es besitzt einen brennenden Geschmack und eigenthümlichen aromatischen Geruch. Es ist leichter als Wasser und löst sich in bemerklicher Menge darin auf. Es lässt sich entzünden und brennt mit schön blauer Flamme, ohne Ausscheidung von Kohle. Sein Siedepunkt liegt bei 92° C. Nach der Angabe von Pelouze verbindet es sich mit 1 Aeq. Wasser, und dieses Hydrat kann mehrmals über Chlorcalcium destillirt werden, ohne das Wasser abzugeben, was erst nach mehrtägiger Berührung mit Chlorcalcium geschieht.

Die Bildung des Lactons findet nach der Gleichung statt:

$$\underbrace{2\,(C_6H_5O_5)}_{\text{Milchsäure.}} = \underbrace{C_{10}H_8O_4}_{\text{Lacton.}} + 2CO_2 + 2HO.$$

Engelhardt[4]) konnte unter den Producten der trockenen Destillation der Milchsäure kein Lacton auffinden; statt dessen erhielt er reichliche Mengen von Aldehyd. *Stkr.*

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXX. 245.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LIII. 116.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LIII. 118.
[4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXX. 243.

Lactucarium [1]) heifst der getrocknete Milchsaft mehrerer Lactucaarten, als *L. virosa*, *elongata*, *sativa*. Am meisten geschätzt ist das Lactucarium der *L. virosa*, welche hauptsächlich in Deutschland zur Darstellung desselben benutzt wird, weniger das von *L. elongata*, die in Amerika, und am geringsten das von *L. sativa*, die in Frankreich und Belgien den Milchsaft liefert.

Zu Anfang der Blüthezeit werden die Stengel der Pflanzen vor Sonnenaufgang mit einem silbernen Messer geritzt, der ausfliefsende Milchsaft gesammelt und in gelinder Wärme getrocknet. Die anfangs weifse Flüssigkeit röthet nach einigen Minuten Lackmus, sie nimmt rasch eine bräunliche Farbe an und verwandelt sich dabei in eine leicht zerreibliche Masse. In etwa 50° warmem Wasser wird sie weich und knetbar wie Wachs, in kochendem Wasser weifs und zerfällt endlich zu einem Pulver. Der Geruch — sowohl des Lactucariums, als auch des frischen Milchsaftes — ist stark narkotisch, an Opium erinnernd, der Geschmack leider kratzend und anhaltend bitter. — Beim Erhitzen in einer Retorte bis zu 112° schmilzt es noch nicht, entwickelt aber den ihm eigenthümlichen Geruch in hohem Grade; bei höherer Temperatur kommt es zum Schmelzen, zugleich zeigen sich gelblich gefärbte, brenzlich riechende Dämpfe, die sich in der Vorlage zu einer butterartigen Masse und einer sauer reagirenden, wässerigen Flüssigkeit (Essigsäure?) verdichten. Im Platinlöffel erhitzt erscheinen ebenfalls dicke, stark nach Lactucarium riechende Dämpfe, welche mit rufsender Flamme unter Zurücklassung einer porösen Kohle brennen. — In Wasser, Weingeist und Aether ist das Lactucarium nur zum Theil löslich.

Als wirksamer, schlaferregender Bestandtheil wird ein eigener im Lactucarium enthaltener Stoff, das Lactucin (s. d.), angesehen, zum Theil auch der riechende Bestandtheil, welchen Einige für ein ätherisches Oel, Andere für eine flüchtige Base halten. Für die letztere Ansicht spricht der Umstand, dass der Milchsaft, mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, den Geruch vollständig verliert; derselbe kommt aber augenblicklich unverändert wieder zum Vorschein, wenn die schwefelsaure Lösung mit Kalkhydrat versetzt wird. Destillirt man über Lactucarium Wasser ab, so erhält dasselbe den narkotischen Geruch in hohem Grade, und noch stärker, wenn statt des Wassers verdünnte Kalilauge genommen wird. — Die Hälfte des Lactucariums besteht aus einem andern indifferenten Körper, dem Lactucon (s. d.), ferner kommt eine vielleicht eigenthümliche Lactucasäure (s. d.) darin vor, und aufserdem noch Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Oxalsäure, zwei Harze, Eiweifs, Mannit, Asparamid und anorganische Körper bis 6 Proc.; nach Aubergier aus Kali, Kalk, Magnesia, Eisen, Mangan, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Kieselsäure und Chlor bestehend.

Ludwig fand den frischen Milchsaft, den er aus der Pflanze in Wasser fliefsen liefs, zusammengesetzt aus:

Lactucon	42,64	48,63 in Wasser unlösliche Theile.
Wachsartiger, leicht schmelzbarer Körper .	3,99	
Pflanzenfaser mit einer in Ammoniak aufquellenden, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslichen Substanz	2,00	

[1]) Ludwig, Archiv der Pharm. 1847, Bd. L, S. 1—129. — Buchner in Buchn. Repert. 1847, Bd. XLVII, S. 19. — Aubergier in Journ. de Pharm. et de Chim. 1842, T. I, pag. 77. — Walz in Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. XXXII, S. 85.

Eiweiſs, schwach grau gefärbt	6,98	51,73 in Wasser aufgelöst gewesene Theile.
In Wasser und Weingeist von 0,830 specif. Gewicht (bei 23⁰) lösliches, sehr bitteres Extract (Lactucin?)	27,68	
Wässeriges, in Weingeist von 0,830 specif. Gewicht unlösliches Extract	14,96	
Lactucon, durch Vermittelung der übrigen in Wasser löslichen Substanz in wässerige Lösung übergegangen	1,75	
	100	

Die Bestandtheile des getrockneten Milchsaftes sind nach demselben: Lactucon, von 44,39 bis zu 53,5 Proc. und 66 Proc.; bei gewöhnlicher Temperatur pflasterartig weiches Harz; leicht schmelzbarer, wachsähnlicher Körper bis zu 4 Proc.; Lactucin; Lactucasäure; Oxalsäure bis zu 1 Proc.; eine nichtflüchtige, Silberoxyd reducirende, nicht bittere, und eine flüchtige, baldrianähnlich riechende Säure, beide in untergeordneter Menge; Eiweiſs gegen 7 Proc.; Mannit gegen 2 Proc.; eine in rhombischen Pyramiden krystallisirende Substanz (Asparamid); eine groſse Menge Asche, in dem frischen selbstgesammelten Lactucarium 3,117 Proc., in getrocknetem 6 Proc. *Lp.*

Lactucasäure. Die Frage, ob im Lactucarium eine oder mehrere eigenthümliche Säuren existiren, ist von Einigen (Pfaff, Ludwig[1]) bejaht worden, Andere konnten dagegen nur schon bekannte darin finden. — Fällt man den frisch ausgepressten oder ausgeflossenen Saft von *L. virosa* oder *sativa* mit Bleizucker und zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, so ist in der vom Schwefelblei filtrirten Flüssigkeit die Lactucasäure Pfaff's enthalten, in welcher Köhnke[2]) jedoch nichts als Bernsteinsäure, Aepfel- und Citronensäure fand; in dem käuflichen Lactucarium konnte der Letztere keine Bernsteinsäure, wohl aber Oxalsäure nachweisen, die in dem frischen Safte fehlte. — Ludwig rieb Lactucarium mit verdünnter Schwefelsäure zusammen, schüttelte dann mit Weingeist und filtrirte; das Filtrat wurde mit zerfallenem Kalkhydrat versetzt, das sich mit der Schwefelsäure, Oxalsäure und einer dritten nicht weiter untersuchten (ammoniakalische Silberlösung reducirenden) Säure zu unlöslichen Salzen verband. Die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit wurde darauf durch Behandeln mit Thierkohle entfärbt, abgedampft, wieder in siedendem Wasser gelöst und nochmal mit Thierkohle entfärbt. Beim Verdampfen in gelinder Wärme blieb ein Gemenge von Lactucasäure und Lactucin zurück. aus welchem letzteres aus einer siedenden Lösung in Wasser sich beim Erkalten krystallinisch abschied. — Die unreine Lactucasäure, welche nach Entfernung des Wassers zurückbleibt, ist nach Ludwig amorph, erst nach längerer Zeit krystallinisch werdend, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Sie schmeckt bitter, röthet Lackmuspapier, färbt Natronlauge, Kalkwasser, Barytwasser und Ammoniak weinroth, ohne dass sie mit den drei ersteren Ammoniak entwickelt. Kupfervitriollösung wird für sich von der Säure nicht verändert, aber nach Zusatz von Natronlauge im Ueberschuss beim Kochen das ausgeschiedene

[1]) Archiv der Pharm., Bd. L, Heft I und II.
[2]) Archiv der Pharm., Bd. XXXIX, pag. 153.

Kupferoxydhydrat zu Kupferoxydul reducirt; die darüber stehende Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun und lässt auf Zusatz von Salzsäure huminsäureartige Flocken fallen. Bleizuckerlösung giebt mit der Lactucasäure einen weifsen Niederschlag; salpetersaures Silberoxyd wird für sich nicht verändert, nach Zusatz von Ammoniak scheidet sich beim Kochen reducirtes Silber ab, eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd wird von einem geringen Zusatz gelb gefärbt, von mehr weifs gefällt. — In einer Platinschale erhitzt, schmilzt die Säure, entwickelt stechend sauer riechende Dämpfe und eine poröse Kohle bleibt zurück.

Mit Recht bemerkt Buchner [1]), dass die Lactucasäure Ludwig's wohl nur ein Gemenge von Lactucin mit Aetherschwefelsäure sey. *Lp.*

Lactucerin, syn. mit **Lactucon** (s. d.).

Lactucin. Der wirksame Bestandtheil des Lactucariums. Vorzüglich von Malz [2]), Aubergier [3]) und Ludwig [4]) untersucht, jedoch stimmen ihre Angabe nicht immer überein. Nach Walz digerirt man das Lactucarium mit Weingeist, dem etwas Essigsäure zugesetzt ist, setzt zur Tinctur Wasser, fällt mit Bleiessig, leitet durch die vom Niederschlag filtrirte Lösung Schwefelwasserstoff und bringt die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit in gelinder Wärme zur Trockne. Den Rückstand zieht man mit Aether aus, nach dessen Verdunsten eine krystallinische Masse zurückbleibt, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether oder Weingeist gereinigt wird. Ludwig erhielt es zugleich mit seiner Lactucasäure (s. d.) und reinigte es noch durch mehrmaliges Umkrystallisiren. — Aus heifsem Wasser krystallisirt es beim Erkalten in perlmutterglänzenden, der Borsäure ähnlichen Schuppen, aus Aether bei freiwilligem Verdunsten desselben in verworrenen, unter der Loupe erkennbaren, nadelförmigen Krystallen. (Nach Aubergier ist es in Aether ganz unlöslich.) Es ist geruchlos, von anhaltend bitterem Geschmack, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. In gelinder Wärme schmilzt es ohne sich zu färben, stärker erhitzt bräunt es sich, stöfst widerlich riechende Dämpfe aus und hinterlässt eine lockere, leicht verbrennbare Kohle. Die wässerige Lösung wird weder durch neutrales, noch durch ammoniakalisches essigsaures Bleioxyd gefällt, auch Jodwasser und Eisenchlorid bringen keine Reaction hervor. Silberlösung wird selbst beim Zusatz von Ammoniak und in der Hitze nicht reducirt, dies geschieht auf Zusatz von Aetznatron. Kupfervitriol, mit Lactucin und Aetznatron gekocht, scheidet Kupferoxydul aus und die darüber stehende Lösung ist braun gefärbt. In der Kälte wirkt Aetznatron nicht auf Lactucin, in der Wärme färbt es sich damit; eben so verhält sich Schwefelsäure. Kaustische Alkalien entwickeln kein Ammoniak daraus, unter ihrem Einfluss verliert es aber seine Bitterkeit, ohne dass Säuren sie wieder herzustellen vermögen. *Lp.*

Lactucon [5]) (Wackenroder's Lactucerin). Formel: $C_{40}H_{32}O_3$. Wird nach Lenoir aus dem Lactucarium, wovon es etwa die Hälfte

[1]) Buchn. Repert. 1847, Bd. XLVII, S. 19.
[2]) Annal. der Chem. und Pharm., Bd. XXXII., S. 85.
[3]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1842, T. I, pag. 77.
[4]) Archiv der Pharm., Bd. L, Heft 1 und 2.
[5]) Lenoir, Annal. der Chem. und Pharm., Bd. LX, S. 83. — Ludwig, Archiv der Pharm., Bd. L, Heft 1 und 2.

ausmacht, erhalten, indem man dasselbe nach dem Zerreiben mehrere Male mit heifsem Weingeist auszieht. Das beim Erkalten sich ausscheidende Lactucon wird dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Lässt man den Saft der Lactuca in Wasser laufen, so scheidet sich eine käsige Masse ab, die zum gröfsten Theil aus Lactucon besteht und auf die oben angegebene Weise gereinigt werden kann.

Das ganz reine Lactucon krystallisirt in feinen, farblosen, stern- und warzenförmig vereinigten Prismen; aus der nicht vollkommen reinen Lösung scheidet er sich in amorphen, warzenförmigen Massen ab. Aus Petroleum krystallisirt es am besten. — Es ist geschmack- und geruchlos und scheint auf den Organismus ohne Wirkung zu seyn. In Wasser ist es fast nicht, ziemlich leicht in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen löslich. Zwischen 150—200^0 schmilzt es ohne Zersetzung und ist nach dem Erstarren amorph und durchsichtig. In einem Kohlensäurestrome lässt es sich unzersetzt verflüchtigen, und verbreitet dabei einen dem Kautschuck ähnlichen Geruch; für sich ist es nicht flüchtig, zum Theil kriecht es unzersetzt an den Wänden des Gefäfses hinauf, zum Theil wird es zersetzt und liefert eine auffallende Menge Essigsäure. — Concentrirtes kaustisches Kali, so wie Chlorgas sind ohne Wirkung darauf. Die alkoholische Lösung wird nicht durch in Alkohol gelöste Metallsalze gefällt.

Vom Betulin unterscheidet sich das Lactucon in der Zusammensetzung nur durch 1 Aeq. Wasserstoff, es ist aber nicht so flüchtig wie jenes, riecht anders und erstarrt stets amorph, während das Betulin stets krystallinisch erstarrt. *Lp.*

Ladanum oder **Labdanum** ist der Name eines Harzes, welches in Griechenland und der Türkei aus den Zweigen von *Cistus Creticus* und *C. Cypricus* freiwillig ausschwitzt. Es bildet braune, fast schwarze Massen, welche zwischen den Fingern leicht klebend werden, trocknet allmälig aus und wird spröde. Es riecht sehr angenehm und ist in Alkohol fast ganz löslich. Nach Guibourt enthält es Harz und ätherisches Oel 86,0%, erdige Beimengungen 6,0%, Wachs 7,0%, Wasserextract 1,0%.

Johnston fand die Zusammensetzung des Harzes = $C_{40}H_{33}O_7$.

Ein in Stangen vorkommendes Ladanum wird in Portugal und Spanien, so wie im südlichen Frankreich durch Auskochen der Blätter und Aeste von *Cistus ladaniferus* mit Wasser gewonnen. Es sieht dem Lakritzen ähnlich und riecht angenehm.

Das in spiralförmig gewundenen Stücken im Handel vorkommende Ladanum ist ein Kunstproduct, welches nicht selten drei Viertel seines Gewichts Sand u. dgl. enthält. *Wp.*

Ladungssäure s. **Galvanismus**. Bd. III. S. 273.

Lager (Flötz). Zufolge der älteren, Werner'schen Ansicht sind alle Gesteine, welche die feste Rinde unseres Erdkörpers bilden (mit Ausnahme der neueren vulkanischen Producte), als aus dem Wasser abgesetzte — abgelagerte — Niederschläge zu betrachten. Jede, zwischen zwei verschiedenen Gebirgsmassen liegende, oder von einer und derselben Gebirgsmasse eingeschlossene Gesteinsschicht nannte man daher ein Lager, sobald ihre Begränzungsflächen der Schichtung (s. d.)

der begränzenden Gesteine parallel liefen, sobald also das Bild eines allmälig erfolgten Absatzes verschiedenartiger Massen gegeben wurde. Obgleich man nun jetzt davon überzeugt ist, dass ein grofser Theil der Gesteine eine andere Entstehung als die von Werner angenommene hat, so ist doch der Name Lager für alle Fälle beibehalten worden, in welchen er durch jenes Bild gerechtfertigt erscheint. Die geschichteten krystallinischen Urgebirgsarten, besonders der Gneus, enthalten oft Massen fremder Gesteine, welche ganz den äufseren Charakter eines Lagers an sich tragen, offenbar aber mehr die Folge einer chemischen als mechanischen Action sind. Es ist im hohen Grade wahrscheinlich, ja fast als erwiesen anzunehmen, dass in der ursprünglich feuerflüssigen, oder doch feuer- und wasserflüssigen Masse jener Gebirgsarten durch chemische Attraction eine Zusammenführung des Gleichartigen vor sich ging, welche nicht selten ganz ähnliche Verhältnisse entstehen liefs, wie die von Werner ausschliefslich dem Absatze aus dem Wasser zugeschriebenen. Solche, durch Wirkung chemischer Kräfte entstandene lagerartige Massen pflegt man, zum Unterschiede von den eigentlichen (mechanisch abgesetzten) Lagern oder Flötzen, mit dem Namen lagerförmige Ausscheidungen zu belegen. Oft ist es jedoch schwer, über die Natur der Lagerstätten in dieser Beziehung zu entscheiden. Man sehe ferner den Artikel Gang. *Th. S.*

Lakritzen, *Succus liquiritiae*, ist ein aus den Wurzeln der Süfsholzpflanze (*Glycyrrhiza glabra* und *Gl. echinata*) in Calabrien, Sicilien und Spanien bereitetes Extract. Die zerschnittenen frischen Wurzeln werden mit Wasser macerirt, dann damit gekocht und ausgepresst. Die ausgepresste Flüssigkeit dampft man in kupfernen Kesseln auf freiem Feuer zur Extractdicke ein und formt dann den Extract zu Stangen von mehreren Zollen Länge und etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Zoll Breite, die an der Luft völlig ausgetrocknet, mit einem Stempel, der den Fabrikort bezeichnet, versehen und dann zur Versendung zwischen Lorbeerblätter gepackt werden, wodurch man das Zusammenbacken derselben verhütet. Durch Ueberstreichen mit Wasser giebt man den Stangen eine blanke Oberfläche.

Das Lakritzen ist schwarz oder tief dunkelbraun. In der Kälte ist es so spröde, dass sich die Stangen desselben leicht zerbrechen lassen. Auf dem Bruche ist es ebenfalls schwarz und glänzend. In der Wärme erweicht es etwas und wird zähe. Gehörig ausgetrocknet lässt es sich pulvern. Von der Verpackung hat es gewöhnlich den Geruch nach Lorbeerblättern. Es schmeckt süfs, hinterher etwas kratzend. Je nach seiner Güte löst es sich in Wasser mehr oder weniger vollkommen auf. Die Auflösung ist beinahe schwarz und nur im verdünnten Zustande durchsichtig. Sie schmeckt süfs und enthält hauptsächlich Glycyrrhizin, daneben andere im Wasser lösliche Stoffe aus der Süfsholzwurzel: Asparagin, Stärkemehl und Salze. In der Receptur verwendet man gewöhnlich nur ein gereinigtes Lakritzen. Die Extraction des Lakritzens bewerkstelligt man auf die Art, dass man es, in halbzolllange Stücke zerschnitten, in einem passenden Gefäfse mit Stroh- oder Weidengeflecht schichtet und mit kaltem Wasser übergiefst. Nach 24 Stunden lässt man das Aufgelöste durch einen dicht über dem Boden des Gefäfses befindlichen Zapfen ablaufen und wiederholt den Aufguss, so lange es der Mühe werth ist. Das Ungelöste behält gemeiniglich die Form der angewandten Stücke; es ist schmutzig braun, lässt

sich leicht zu einem Brei zerreiben und enthält Stärke. Durch Abdampfen der Auflösung erhält man ein Extract, welches, in Stangen geformt und völlig ausgetrocknet, den *Succus liquiritiae depuratus* darstellt. Dieser zieht leicht Feuchtigkeit an. Durch einen Zusatz von Milchzucker oder feinem Süfsholzpulver soll dies verhütet werden.

Nicht selten enthält das Lakritzen Kupfer, entweder so, dass es in die Auflösung mit übergeht, oder in kleinen Stückchen beigemengt, die von den Abdampfkesseln herrühren.

Das aus dem getrockneten Süfsholz bereitete Extract ist nicht so dunkel gefärbt, als das Lakritzen. Es schmeckt ebenfalls süfs, hinterher kratzend. Nach den Niederschlägen zu urtheilen, die es mit mehreren Salzen giebt, enthält es mehr Glycyrrhizin und ist weniger mit andern Stoffen gemengt, als das Lakritzen. *Wp.*

Lamasgift ist von Pöppig aus Peru mit gebracht, wo es zur Vergiftung der Pfeile benutzt wird. Seine Bereitung ist nicht gehörig bekannt. Wahrscheinlich erhält man es durch Auskochen einer noch unbekannten Apocynee, einer *Taberna montana* mit Zusatz von *Capsicum* und vielleicht einer *Bauhinia*. Nach v. Humboldt wird es aus dem Safte einer Liane (*Bejuco de Ambihuasca*) mit Zusatz von *Capsicum*, Tabak, *Jacquinia armillaris*, einer *Taberna montana* und dem Milchsafte anderer *Apocyneen* bereitet. Die von Pöppig mitgebrachte Probe des Giftes hatte durch die Reise schon gelitten. Nach einer sehr ungenügenden Untersuchung von Reichel enthält es Harz, Wachs, Extract, verhärtetes Eiweifs, giftiges Alkaloid und Salze nebst Kieselsäure. Das Alkaloid ist nicht näher charakterisirt. *Wp.*

Lampen, chemische. Bei der jetzigen Billigkeit des Spiritus ist die Anwendung von Lampen, deren Flamme mit dieser Flüssigkeit gespeist wird, nicht allein in dem Laboratorium, sondern auch in dem Haushalte bereits so allgemein geworden, dass man nicht mehr auf ihre Bequemlichkeit und Zweckmäfsigkeit aufmerksam zu machen braucht. Zwei wesentlich verschiedene Gattungen derselben sind in allgemeinem Gebrauch, die mit einfachem und die mit doppeltem Luftzuge.

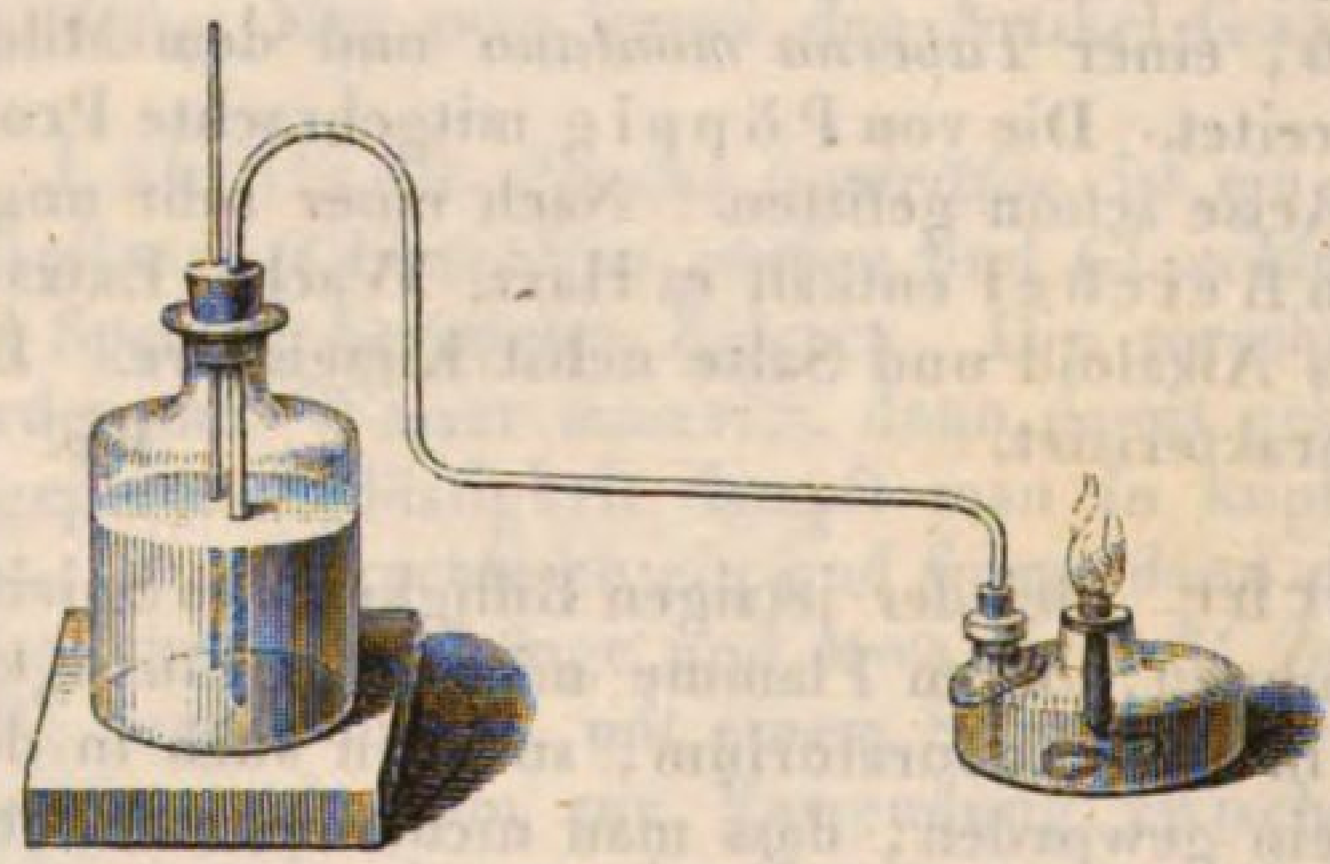
Die Lampen mit vollem runden Dochte, welche nur für Erreichung geringerer Temperaturgrade, für die Erhaltung bereits erhitzter Flüssigkeiten im Kochen geeignet erscheinen oder höchstens zum Erhitzen von geringen Mengen angewendet werden können, weil in einer gegebenen Zeit nur eine verhältnissmäfsig geringe Menge von Spiritus zur Verbrennung gelangt, also auch nur eine geringe Menge von Wärme erzeugt wird, fertigt man mit besonderem Vortheil aus Glas und zwar am besten in beistehender Form (Fig. 237). In die Oeffnung auf der Mitte der Lampe wird ein kleines Blechrohr von 2 — 3 Linien Weite als Dochthülse eingesetzt und durch eine vom oberen Ende 1 — 2 Linien entfernt befestigte Platte, deren Rand umgebogen sich fest über das Glas legt, getragen. Wenn man die Platte der Dochthülse nach Aufsen umbiegt, so kann die Ausdehnung des Metalls durch die Erwärmung den Glashals nie sprengen, was leicht geschieht, wenn man die centrale Stellung des Dochtes durch Anlöthen eines Ringes, welcher in den Glashals

Fig. 237.



passt, sichert. Allerdings ist es nur möglich, wenn der Glashals konisch geformt ist, so dass die umgebogene Platte nicht verhindert, den aufgeschliffenen Glasdeckel aufzusetzen. Das Glas hat den Vorzug, die Wärme schlecht zu leiten, daher selbst bei langem Brennen des Dochtes weder durch directe Leitung die Wärme der Flamme fortzupflanzen, noch durch die Strahlung dieser, so wie der darüber aufgestellten erhitzten Gefäfse stark erwärmt zu werden und zu Verdampfung von Spiritus Veranlassung zu geben, was bei Anwendung von metallenen Spiritusbehältern nicht allein grofsen Verlust, oft $^1/_3$ des ganzen Verbrauches veranlasst, sondern auch leicht in solchem Maafse eintritt, dass der Spiritus zu sieden beginnt, überläuft und Unglücksfälle veranlasst. Die angegebene sehr flache Form hat den Vortheil, dass die Lampe kaum umgeworfen werden kann, und dass der Docht den Spiritus möglichst wenig aufzusaugen braucht. Die zweite mit einem Glasstöpsel verschlossene Oeffnung aber ist bequem zum Nachgiefsen, weil man den Docht beim Füllen der Lampe nicht herauszuziehen braucht. Nicht anzurathen ist das Eingiefsen, so lange der Docht noch brennt. Besonders angemessen ist aber diese zweite Oeffnung, um, wie beistehende Fig. 238 zeigt, eine beliebige grofse Flasche mit der Lampe durch einen Heber in Verbindung setzen zu können, der dieser stets Spiritus zuführt, sobald das Niveau sinkt. Sowie nämlich die Oberfläche der Flüssigkeit in der Lampe niedriger steht, als die untere Oeffnung der kleinen oben und unten offenen, neben dem Heber luftdicht durch den Kork geführten Röhre, so tritt durch diese Luft in die Flasche und Spiritus läuft dafür in die Lampe, bis er in dieser wieder so hoch wie die untere Oeffnung der Röhre in der Flasche steht. Hat man das Röhrchen etwas mit angebranntem Kautschuk bestrichen, so lässt es sich leicht hin- und herschieben und jedesmal so richten, dass die Lampe so lange beinahe ganz gefüllt bleibt, bis aller Spiritus aus der Flasche verzehrt ist. Man hat es auf diese Weise natürlich leicht in der Hand, bei Abdampfungen, Auflösungen u. s. w. die Flamme tagelang ununterbrochen zu erhalten, ohne öfters nachsehen zu müssen.

Fig. 238.



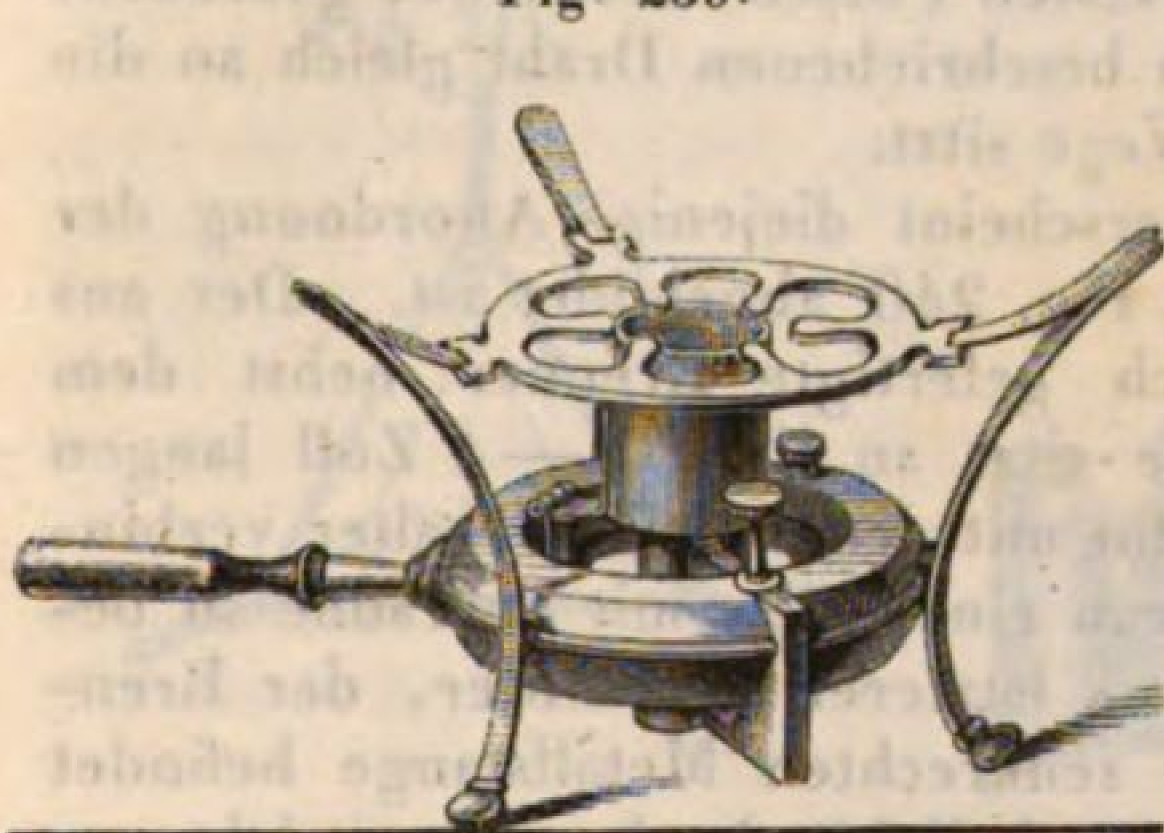
Setzt man in die zweite Oeffnung einen Korkpfropfen ein, um den man der Länge nach einen kleinen Ring von vulkanisirtem Kautschuk gespannt hat, schiebt dann die Löthrohrspitze durch den letzteren und setzt das Gefäfs des Löthrohrs auf den Kork, so hält der gespannte Kautschuk dasselbe hinreichend fest, so dass man es leicht mit dem Munde allein regieren kann und beide Hände frei behält, was oft sehr angenehm ist, z. B. um rasch eine Glasröhre auszuziehen u. s. w.

Wo man einer stärkeren Wärmequelle bedarf, wendet man Spirituslampen mit doppeltem Luftzuge an. Man hat auch diese aus Glas, ähnlich wie die oben gezeichneten, verfertigt, die den Docht enthaltende

Oeffnung aber etwa von 1 Zoll innerem Durchmesser gewählt und den Boden des Glases durchbohrt, dann eine Blechröhre eingesetzt, um welche man einen gewöhnlichen hohlen Docht gezogen hat. Das Glasgefäfs wird von drei niedrigen Füfsen, die an der durchgehenden Blechröhre befestigt sind, getragen, so dass die Luft unten in die Röhre eintretend in die Mitte der Flamme gelangen kann; von aufsen vermehrt man den Luftzutritt durch einen kleinen auf drei Füfschen stehenden Cylinder von Schwarzblech, den man auf die Lampe stellt. Man hat diese Form von Lampen auch ganz aus Glas gefertigt, sie sind aber zu leicht dem Springen an der oberen Oeffnung ausgesetzt. Der Docht ist bei diesen Lampen schwierig weiter herauszuziehen und tiefer hineinzuschieben. Man fertigt deshalb die Spirituslampen mit doppeltem Luftzuge, um die Bewegung des Dochtes besser reguliren zu können, meist aus Messingblech oder für Tafelzwecke aus Neusilber; Weifsblech rostet zu leicht, auch Zink ist nicht zu empfehlen.

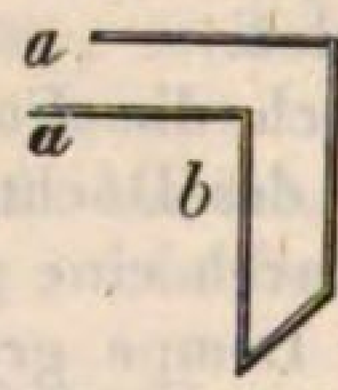
Der Spiritusbehälter hat gewöhnlich die Form eines Ringes, in dessen Centrum sich der für Aufnahme des Dochtes bestimmte Doppelcylinder befindet, welcher mit jenem durch eine ganz unten mündende Röhre verbunden ist. Sollen auf der Lampe gröfsere Gefäfse erhitzt werden, so pflegt man sie jetzt häufig, namentlich für Haushaltungszwecke, gleich an drei Füfse zu befestigen, welche sowohl sie selbst wie die Gefäfse in passendem Abstande von einander tragen, wie Fig. 239 zeigt. Ein kleiner Schornstein sichert gegen Zugwind und vermehrt den Zutritt der äufseren Luft. Der Docht wird auf einen Ring gebunden, der mitten zwischen die beiden den Dochtraum bildenden, aus dünnem Messingblech gefertigten Cylindern passt. Der Dochtring ist an einem horizontalen Arme befestigt, der an seinem anderen Ende eine senkrechte Zahnstange trägt und durch deren Bewegung vermittelst eines eingreifenden Getriebes in dem flachen viereckigen Kasten leicht auf- und niedergeschoben wird, also auch den Docht mehr oder weniger emporhebt. Der viereckige Kasten darf keine andere Verbindung mit dem Spiritusbehälter haben, als die unten einmündende Röhre, sonst läuft man Gefahr, dass, wenn die Lampe theilweise ausgebrannt ist und sich Luft mit dem Spiritusdampfe in dem Behälter gemischt hat, die Flamme dieses explosive Gemisch entzündet und der Spiritus umhergeschleudert wird. Weit dauerhafter als durch Zahnstange und Getriebe lässt sich die Bewegung des Dochtes herstellen, dadurch, dass man an der Stelle der Zahnstange eine recht steil geschnittene Schraube von der beabsichtigten Dochtlänge einsetzt und den Arm, statt ihn anzulöthen, in einer Mutter, welche auf der Schraube sitzt, endigen lässt. Dreht man die Schraube nach der einen oder anderen Seite, so steigt oder sinkt die Mutter auf der Schraube und somit auch der damit durch den Arm verbundene Dochtring. Die Schraube muss sehr steile Gänge haben, damit die Hebung und Senkung des Dochtes möglichst rasch stattfinde. Weder der Arm, noch der Dochtring, auch wenn der Docht darauf gebunden ist, dürfen die sie umgebenden Wände irgendwo berühren, sonst

Fig. 239.



klemmen sie sich leicht fest und werden verbogen. Je dünner man die Wände des Brenners wählt, desto gröſsere Hitze wird die Lampe unter sonst gleichen Umständen geben, weil dann wenig Ableitung stattfindet. Deshalb sind Dochtbewegungsapparate, welche, von gegossenem Messing gefertigt, beträchtliche Metallmengen erfordern, Brenner mit Schnecke und Gallerie u. s. w., hier noch viel verwerflicher als bei Oellampen.

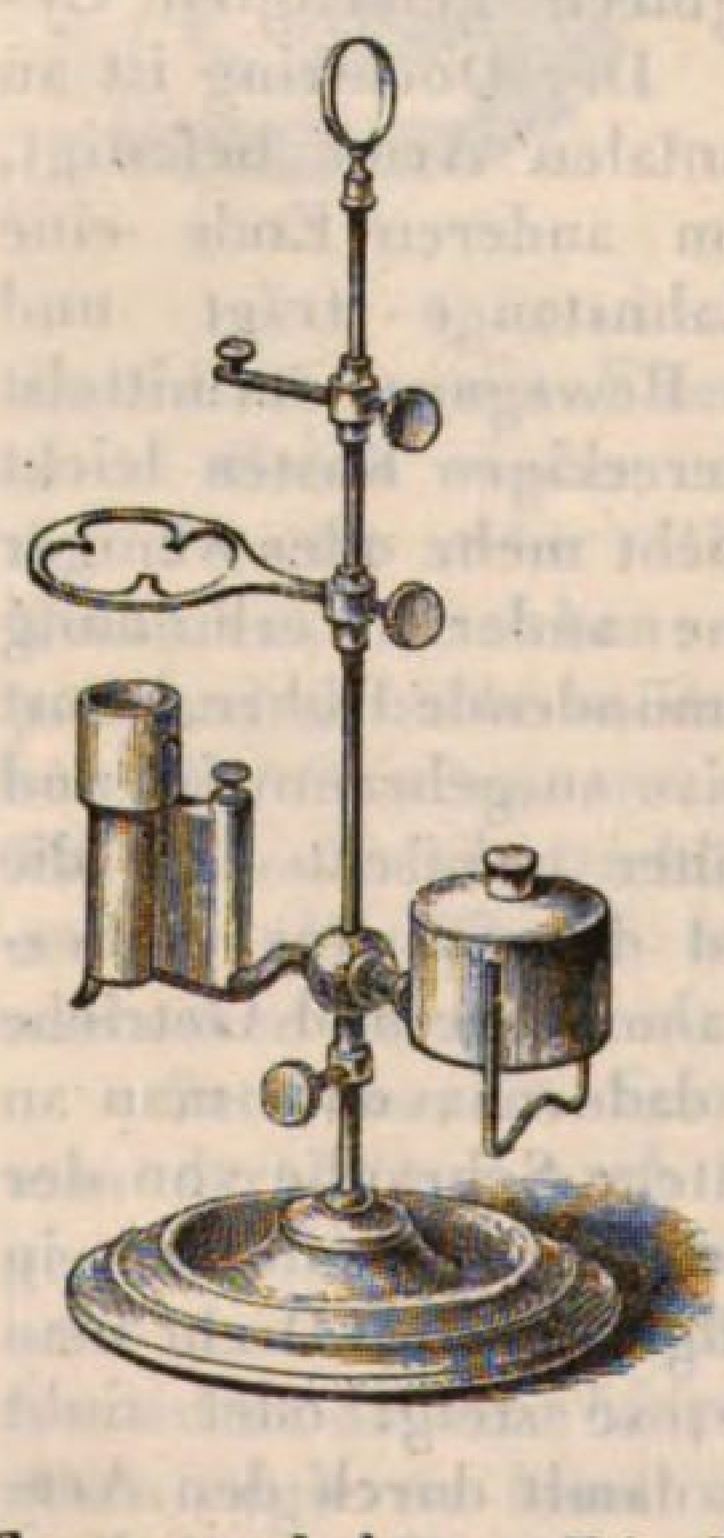
Für andere Zwecke pflegt man solche Lampen ohne Füſse auf eine Gabel zu setzen, die an einem senkrechten Metallstab auf und nieder geführt werden kann, der zugleich Ringe trägt, worauf die zu erhitzenden Gegenstände gestellt werden, um beide in beliebige Entfernung von einander zu bringen. Recht zweckmäſsig ist es, auſsen an den viereckigen Behälter, worin der Arm sich bewegt, welcher den Dochtring mit der Zahnstange verbindet, einen kleinen etwa $1/2$ Zoll hohen Fuſs anzulöthen und einen ebenso starken Draht, wie der, woraus die Gabel gefertigt ist,



förmig zu biegen. Steckt man die Enden *aa* in die für die Gabel bestimmten Hülsen, und ist *b* von der rechten Höhe, so kann eine solche Lampe auch ohne ihren Träger unter groſsen Schalen, die man auf einen starken Dreifuſs setzt, ebenso gut wie die oben beschriebene, mit festen Füſsen versehene, gebraucht werden. Noch bequemer ist es, den beschriebenen Draht gleich an die Lampe festzulöthen, da er nie im Wege sitzt.

Ohne Vergleich zweckmäſsiger erscheint diejenige Anordnung der einzelnen Lampentheile, wie sie in Fig. 240 abgebildet ist. Der aus dünnem Blech gefertigte Brenner nebst dem Dochtgetriebe sitzt an einer 3 — 4 Zoll langen Röhre, die ihn mit dem Spiritusbehälter verbindet, und woran eine Hülse mit Schraube so befestigt ist, dass letzterer sich hinter, der Brenner vor der senkrechten Metallstange befindet und die Lampe beliebig hoch und niedrig gestellt werden kann. Hier kann der Spiritus nie heiſs werden, und man kann die Flamme leicht überall hin bringen; die Wärmeableitung ist möglichst verringert. Den Fuſs des Lampengestelles pflegt man der Reinlichkeit wegen mit einer Porcellanplatte zu belegen. Diese Lampen lassen sich auch zum Glasblasen benutzen, wenn man das Mundstück eines mit dem Blasebalg verbundenen Rohres am unteren Ende des Brenners luftdicht mit einem Kork einsetzt, so dass die Spitze etwa $1/2$ Zoll unter dem oberen Ende desselben mündet. Je nachdem man den Docht mehr oder weniger herausschraubt, kann man eine groſse rauschende oder eine kleine Spitzflamme erhalten. Die Lampe ist reinlich und jederzeit brauchbar, was mit den Oellampen nie der Fall ist, wenn man sie nur selten braucht. Mit einer Oellampe, die sechs Wochen unbenutzt geblieben, lässt sich nicht ordentlich arbeiten wegen Verdickung des Oeles u. s. w.

Fig. 240.



Lampen der Art eignen sich besonders dann vortrefflich für das Glasblasen, zum Aufschliefsen von Silicaten mit Natron im Platintiegel und dergleichen, wenn die den Docht einschliefsenden Cylinder einen guten Viertel-Zoll Raum zwischen einander lassen. Das innere Rohr ist etwas über einen halben Zoll im Lichten; das äufsere hat 1 Zoll im Durchmesser. Bei solcher Construction des Brenners kann man nämlich drei bis vier cylindrische Dochte von abnehmender Weite übereinander schieben und dadurch einen sehr dicken Docht erhalten. Um eine grofse rauschende Flamme zu bekommen, muss der Docht mehr als ½ Zoll herausgeschraubt werden. Ein etwa 2 Loth Wasser fassender Platintiegel wird darin ganz weifsglühend und Silber schmilzt leicht in der Flamme. Den Platintiegel setzt man bei allen Glühungen am besten auf einen Dreifufs von dünnem Platindraht, den man, wie Fig. 241 zeigt, in einen Dreifufs von starkem Eisendraht gespannt hat. Selbst sehr dünner Platindraht kann auf diese Weise ziemlich schwere Tiegel tragen und hält jahrelang, ohne zu zerreifsen.

Da die Flamme beim Glasblasen oder Aufschliefsen oft längere Zeit erhalten werden muss, ohne dass man eine Unterbrechung durch nothwendiges Nachfüllen von Spiritus herbeiführen darf, ihre Beweglichkeit in diesem Falle auch wenig erforderlich ist, so bedient man sich am besten der in Fig. 242 abgebildeten Vorrichtung; *a b* ist ein Gestelle

Fig. 241.

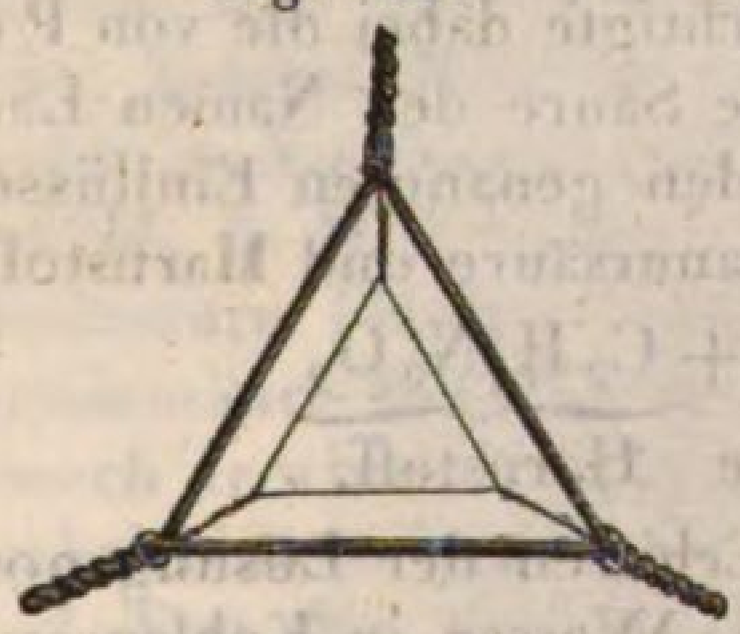


Fig. 242 a.



Fig. 242 b.



aus zwei Ringen, die durch drei Drähte in passender Entfernung gehalten werden. Der untere Ring sitzt auf dem Spiritusbehälter, der obere trägt eine umgestülpte Glasflasche mit kurzem Halse, die etwa ½ Quartier Spiritus fasst, und in deren Hals vermittelst eines Korkes ein Ventilrohr (Fig. 242 b) nach Art der in den Flaschenlampen allgemein üblichen eingesetzt ist. Sobald die Flasche umgekehrt und mit ihrem Ventilrohre in die Oeffnung des Spiritusbehälters eingeführt ist, stöfst der Stift des Ventils auf den Boden von jenem und öffnet das Ventil.

Man hat sehr viel complicirtere Lampen mit Zuführung von Luft durch sechs concentrisch gestellte Blaseröhren [1]) empfohlen. Auch Gasflammen, im Kreise geordnet und mit dem Blasebalg angefacht, geben starke Hitze [2]) wie denn überhaupt in England der Argand'sche Gasbrenner gewöhnlich in den Laboratorien, wie bei uns die Spirituslampe mit doppeltem Luftzug, angewandt wird, da dort jenes Brennmaterial

[1]) Plattner, Annalen der Physik, 1845, und Dingl. polyt. Journ. Bd. 88, S. 21.
[2]) Harcourt polyt. Journ. Bd. 95, S. 156, und Solly ebendass. 96, S. 288.

das wohlfeilere ist. Die complicirteren Lampeneinrichtungen, um sehr hohe Temperaturen zu erzeugen, nennt man wohl auch Lampenöfen.

V.

Lampenofen s. Lampen.

Lampenrufs s. Rufs.

Lampensäure s. Aldehydsäure. Bd. I. S. 188.

Lana philosophica nannten die Alchemisten das bei der Verbrennung des geschmolzenen Zinks an der Luft sich bildenden leichte, flockige Zinkoxyd (s. d.).

H. K.

Lançonharz oder **Landsomharz** nennt man auf den Philippinen ein von einer nicht gehörig bekannten Terebinthacee abstammendes Harz, welches, nach Bonastre, ätherisches Oel, zwei Harze und Extractivstoff enthält.

Wp.

Lantanursäure (Allantursäure, Difluan) wurde zuerst von Pelouze[1]) durch Zersetzung von Allantoin erhalten und unter dem Namen Allantursäure beschrieben. Sie bildet sich nach seiner Angabe, wenn Allantoin mit Wasser in einer verschlossenen Glasröhre bis 140° erhitzt wird, oder wenn stärkere Säuren, Salzsäure oder Salpetersäure, darauf einwirken. Später hat Schlieper[2]) dieselbe Säure unter den Zersetzungsproducten des Allantoins durch Kali gefunden (vergl. Hydantoinsäure, Bd. III, S. 943); er berichtigte dabei die von Pelouze aufgestellte Formel und schlug für die Säure den Namen Lantanursäure vor. Das Allantoin zerfällt unter den genannten Einflüssen durch Assimilation von 2 At. Wasser in Lantanursäure und Harnstoff:

$$\underbrace{C_8H_6N_4O_6}_{\text{Allantoin}} + 2HO = \underbrace{C_6H_4N_2O_6}_{\text{Lantanursäure}} + \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff.}}$$

Doch erleidet der letztere beim starken Erhitzen der Lösung noch eine weitere Zersetzung, indem er mit 2 At. Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt.

Die Zusammensetzung der wasserhaltigen Lantanursäure wird, nach Schlieper, durch die Formel $HO.C_6H_4N_2O_6$ ausgedrückt.

Schlieper[3]) hat ferner beobachtet, dass sich beim Erhitzen einer syrupförmigen Lösung von Alloxansäure unter starker Kohlensäure-Entwickelung ein Körper bildet, den er Difluan nennt, für welchen er die Formel $C_6H_4N_2O_5$ aufstellt. Die Eigenschaften sowohl wie die Bildungsweise dieses Körpers sprechen aber dafür, dass derselbe nichts anderes als Lantanursäure ist, verunreinigt durch ein Zersetzungsproduct der Leucotursäure, welche unter den angeführten Umständen ebenfalls aus der Alloxansäure entstehen kann (s. Leucotursäure).

$$\underbrace{C_8H_4N_2O_{10}}_{\text{Alloxansäure}} = \underbrace{C_6H_4N_2O_6}_{\text{Lantanursäure.}} + 2CO_2$$

Zur Darstellung der Lantanursäure aus Allantoin verfährt man, nach Schlieper, am besten auf folgende Weise: Allantoin wird in

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV. S. 107.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII. S. 226.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI. S. 5.

kalter Kalilauge gelöst, und die Lösung nach kurzer Zeit mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction vermischt, wobei sich ein kleiner Theil des Allantoins unzersetzt abscheidet. Die davon getrennte Flüssigkeit wird im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz abgedampft und so lange absoluter Alkohol zugemischt, als dadurch ein dicker flockiger Niederschlag entsteht. Er ist im Wesentlichen ein Gemenge von saurem und neutralem lantanursauren Kali und kann durch Waschen mit Alkohol von anhängendem essigsauren Kali befreit werden. Man löst ihn darauf in ganz wenig Wasser und vermischt die Lösung mit Weingeist bis zur schwachen Trübung, worauf sich nach einiger Zeit saures lantanursaures Kali in krystallinischen Krusten abscheidet, die sich durch allmäligen Zusatz von Alkohol noch vermehren. Die zurückbleibende Mutterlauge enthält unreines, neutrales, lantanursaures Kali.

Zur Abscheidung der Säure kann das Bleisalz durch Zersetzung des Kalisalzes mit basisch essigsaurem Bleioxyd dargestellt und dieses durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Die Lösung wird darauf im Wasserbade concentrirt und die Säure durch eine hinreichende Menge von absolutem Alkohol gefällt.

Sie bildet nach dem Trocknen im luftleeren Raume eine amorphe, rein weifse, leicht zerfliefsliche Masse, die sich nicht in Alkohol, aber sehr leicht in Wasser auflöst. Die Lösung reagirt schwach sauer. Beim Erhitzen derselben mit etwas verdünnter Schwefelsäure findet eine rasche, aber nicht näher untersuchte Zersetzung statt; es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass die Säure 4 At. Wasser assimilirt, und damit in Ammoniak und Mesoxalsäure zerfällt: $C_6H_4N_2O_6 + 4HO = 2(NH_3 + HO.C_3O_4)$. Eine Angabe von S c h l i e p e r, dass die Lantanursäure (Difluan) sich durch Einwirkung von Salpetersäure unter Kohlensäure-Entwickelung in Alloxan verwandele, bedarf der Bestätigung. Durch trockene Destillation erhält man ein blausäurehaltiges Product, wobei eine voluminöse Kohle zurückbleibt.

Von den Salzen der Lantanursäure sind nur wenige untersucht worden. Die freie Säure giebt mit essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd schwache Niederschläge, die auf Zusatz von Ammoniak bedeutender werden, sich aber in einem Ueberschuss sowohl der Säure als auch der Fällungsmittel wieder auflösen. Das B l e i s a l z konnte nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Ein Niederschlag, welcher durch Vermischen von saurem lantanursaure Kali, essigsaurem Bleioxyd und ganz wenig Ammoniak erhalten war, enthielt 67,27 Proc. Bleioxyd, also ziemlich nahe auf 1 At. Säure 2 At. Bleioxyd. Die folgende Fällung mit Ammoniak enthielt 5 Proc. Bleioxyd mehr. Das S i l b e r s a l z hinterliefs nach dem Trocknen bei 100° 52,93 Proc. metallisches Silber, woraus S c h l i e p e r die Formel $AgO.C_6HN_2O_3$ berechnet, die Lantanursäure würde also 3 At. Wasser verloren haben; es kann auf diese Formel aber kein Gewicht gelegt werden, da nur diese einzige Silberbestimmung und keine Bestimmung der übrigen Bestandtheile gemacht worden ist. N e u t r a l e s l a n t a n u r s a u r e s K a l i, $KO.C_6H_4N_2O_6$, erhält man durch Vermischen des sauren Salzes mit Kali bis zur Neutralität. Es ist nicht krystallisirbar und bleibt beim Abdampfen der Lösung als syrupförmige Masse zurück; auf Zusatz von Alkohol scheidet es sich in dicken weifsen Flocken ab. Das s a u r e l a n t a n u r s a u r e K a l i, $KO.C_6H_4N_2O_6 + HO.C_6H_4N_2O_6$

+ 4 aq., ist unlöslich in Alkohol, aber löslich in 9 — 10 Thln. kaltem und in viel weniger heifsem Wasser. Aus einer siedend gesättigten Lösung setzt es sich langsam in harten Krystallrinden ab, die aus einem Aggregat von weifsen, stark glänzenden, tafelförmigen Krystallen bestehen; auf Zusatz von Alkohol entsteht vorübergehend eine milchige Trübung, und nach einiger Zeit scheidet sich das Salz in kleinen schneeweifsen, voluminösen Nadeln ab. *Str.*

Lanthan[1]). Einfacher metallischer Körper, von Mosander 1839 im Cerit entdeckt, in welchem es von dem Cer und, wie derselbe 1840 nachwies, von Didym begleitet vorkommt. Den Namen Lanthan leitete er von λανθάνειν, verborgen seyn, ab, da es bisher durch das Cer, dem es sehr ähnlich ist, versteckt gehalten wurde. Zeichen: Ln. Atomgewicht (des didymfreien Ln): 688 (Marignac). — In der Natur kommt das Lanthan nur im oxydirten Zustande vor, in der Regel von Cer und immer von Didym begleitet. Das reine didymfreie Lanthan ist noch nicht dargestellt worden; das didymhaltige erhielt Mosander durch Erhitzen des wasserfreien Chlorürs mit Kalium; der Rückstand wurde mit Alkohol von 0,833 übergossen, um das Kochsalz zu lösen und das möglicherweise gebildete Oxyd abzuschlemmen, dann ausgepresst und eine Weile über Schwefelsäure im luftleeren Raume stehen gelassen. Es ist ein graues Metallpulver von dunkler Bleifarbe, weich und lässt sich zusammenplätten. In kaltem Wasser entwickelt es Wasserstoffgas, in warmem entsteht Aufbrausen und das Metall verwandelt sich in ein weifses, etwas schleimiges Hydrat. An der Luft verwandelt es sich langsam in Oxyd.

Das didymhaltige Lanthan lässt sich vor dem Löthrohr nicht mit Soda zusammenschmelzen. Von Borax und Phosphorsalz wird es reichlich zu einer in der Hitze und bei der Abkühlung farblosen Perle gelöst, die trübe geflattert werden kann. *Lp.*

Lanthan, Bestimmung und Trennung desselben vom Cerium und Didym. Da die steten Begleiter des Lanthans Cer und Didym sind und es immer mit ihnen zugleich gefällt wird, so wird es genügen, hier bloss die Trennung von diesen beiden Metallen anzugeben, hinsichtlich seiner Trennung von anderen Metallen aber auf den Art. Cerium, Bestimmung und Trennung ff. (im Supplement) zu verweisen; es ist jedoch zu bemerken, dass die bis jetzt bekannten Methoden keine quantitativen Resultate geben. Wird das Gemenge der drei Körper in Salpetersäure gelöst, zur Trockene verdampft und geglüht, so nimmt Salpetersäure, die mit 100 Thln. Wasser verdünnt ist, bei der Digestion aus dem Rückstande nur Lanthan- und Didymoxyd auf, während Ceroyd, noch mit Spuren der beiden andern Oxyde verunreinigt, zurückbleibt. Diese letzten Spuren kann man mit concentrirter Salpetersäure entfernen, es wird aber dabei zugleich etwas Ceroxyd gelöst. Um das Lanthanoxyd vom Didymoxyd zu befreien, kennt man keinen andern Weg, als wiederholtes Umkry-

[1]) Mosander, Annal. der Physik. Bd. XLVI, S. 648. Bd. LX, S. 297. — Berzelius, ebend. Bd. XLVII, S. 207, 385. — Rammelsberg, ebend. Bd. LV, S. 64. — Scheerer, ebend. Bd. LVI, S. 217. Chouline, Journ. f. prakt. Chem. XXVI, S. 443. — Hermann, ebend. Bd. XXX, S. 197. — Marignac, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 212.

krystallisiren der schwefelsauren Salze. Es scheidet sich nämlich zuerst das schwefelsaure Lanthanoxyd, als das schwerer lösliche, aus. Zu dem Ende erhitzt man die schwefelsauren Salze bis zur Austreibung des Krystallwassers, trägt die gepulverte Masse in Wasser von 0° in kleinen Portionen, damit jede Temperaturerhöhung vermieden wird, filtrirt und erhält die Lösung während einiger Stunden bei einer Temperatur von 30 — 35°. Die schwefelsauren Salze sind in warmem Wasser weniger löslich als in kaltem, weshalb sich dieselben, und zwar zuerst vorzugsweise das Lanthansalz, in Form kleiner Krystalle niederschlagen. Die Krystalle sind farblos. die darüber stehende Flüssigkeit rosenroth gefärbt, welche Farbe den Didymsalzen eigenthümlich ist. Die Krystalle werden gesammelt, vom Krystallwasser befreit und nochmals, wie eben beschrieben, behandelt, und dieses so oft wiederholt, als die darüber stehende Flüssigkeit beim Abdampfen zur Trockene noch einen rothen Rückstand hinterlässt; ist das nicht mehr der Fall, so kann man sicher seyn, ein reines Lanthansalz zu haben. Aus den Lösungen der Lanthansalze lässt sich das Lanthanoxyd wohl am besten dadurch fällen, dass man in dieselbe eine Krystallkruste von schwefelsaurem Kali stellt; in dem Maafse, als diese sich auflöst, wird das Doppelsalz ausgeschieden. Da der Niederschlag aber nicht immer gleiche Zusammensetzung zu haben scheint, so muss er noch durch Glühen mit kohlensaurem Kali oder Kohle zersetzt werden; nach dem Auslaugen des dabei gebildeten schwefelsauren Kalis oder Schwefelkaliums bleibt reines Lanthanoxyd zurück, welches getrocknet und gewogen wird. Das salpetersaure und kohlensaure Salz, sowie die Salze mit organischen Säuren, hinterlassen nach dem Glühen reines Lanthanoxyd, dasselbe kann daher auf diese Weise in ihnen bestimmt werden. *Lp.*

Lanthanbromür: Ln Br, erhielt Rammelsberg, mit Lanthanoxyd gemengt, als weifses Pulver durch Erhitzen des bromsauren (didymhaltigen) Lanthanoxyds. *Lp.*

Lanthanchlorür: Ln Cl (didymhaltig). Die wasserfreie Verbindung wird erhalten durch Erhitzen des Oxyds in Chlorwasserstoffgas, oder durch Lösen des kohlensauren Salzes in Salzsäure, Verdunsten der Lösung und Erhitzen des Rückstandes in Chlorwasserstoffgas. Das Lanthanoxyd löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure, beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure schiefsen strahlenförmig gruppirte Prismen an. Diese zerfliefsen in der Luft und lösen sich auch in Weingeist, ohne der Flamme desselben eine Färbung zu ertheilen. Beim Erhitzen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, verliert Chlorwasserstoffsäure und hinterlässt beim Behandeln mit Wasser ein weifses Pulver, welches basisches Lanthanchlorür ist. *Lp.*

Lanthanoxyd: Ln O. Seine Darstellung findet sich im Art. Lanthan, Bestimmung ff. angegeben. Ganz frei von Didymoxyd ist es wahrscheinlich vollkommen weifs. Mosander erhielt es bei seinen Versuchen nur von heller Lachsfarbe, die es unverändert behält, es mag in offenen oder verschlossenen Gefäfsen geglüht werden. Im Wasser verändert es sein Ansehen bald, wird schneeweifs, voluminöser und geht in 24 Stunden in ein leichtes, im Wasser schwebendes Oxydhydrat über; in siedendem Wasser geschieht die Umwandlung noch rascher. Das Lanthanoxydhydrat wird aus den Salzen durch fixe, ätzende Alkalien als weifser, schleimiger

Niederschlag gefällt; es zieht an der Luft rasch Kohlensäure an. Das frisch geglühte Oxyd und das Hydrat stellen die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers sogleich wieder her. Das Lanthanoxyd löst sich leicht in Säuren, selbst in sehr verdünnten, auch in Salmiak unter Austreibung von Ammoniak. *Lp.*

Lanthansalze. Das Lanthanoxyd bildet farblose Salze von zusammenziehenden, schwach süfslichen Geschmack. Sie werden nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt. Schwefelammonium scheidet Lanthanoxydhydrat ab; Kali und Katron bringen einen weifsen, voluminösen Niederschlag von Lanthanoxydhydrat hervor, der im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist. Ammoniak scheidet basische Lanthanoxydsalze ab. Bei Gegenwart einer organischen Säure, z. B. Weinsäure, löst sich der Niederschlag in einem Ueberschuss von Ammoniak wieder auf Kohlensaure Alkalien fällen im Uebermaafse des Fällungsmittels unlösliches kohlensaures Lanthanoxyd. Phosphorsäure und Oxalsäure fällen phosphorsaures und oxalsaures Lanthanoxyd, die im Ueberschuss der Säure wenig löslich sind. Krystalle von schwefelsaurem Kali in die Lösung eines Lanthansalzes gestellt, bringen einen krystallinischen Niederschlag hervor, der ein Doppelsalz von schwefelsaurem Lanthanoxyd mit schwefelsaurem Kali ist und in einer gesättigten Lösung des letztern sich nicht löst.

Das Lanthanoxyd hat eine besondere Neigung basische Salze zu bilden. Mehrere derselben, wie das basisch salpetersaure Lanthanoxyd, das basische Lanthanchlorür, zeichnen sich dadurch aus, dass sie auf dem Filter nicht ausgewaschen werden können, sondern mit dem Wasser milchig durchgehen. Kocht man den erhaltenen Niederschlag, so läuft das Ganze sogleich durch's Filter; lässt man ihn einige Tage feucht darauf stehen, so verändert er sich in ein neutrales Salz, welches sich im Wasser löst, während kohlensaures Lanthanoxyd auf dem Filter zurückbleibt. *Lp.*

Lanthansulfuret: LS (didymhaltig). Man erhält es durch Glühen des Metalls in Dämpfen von Schwefelkohlenstoff. Es ist ein gelbes Pulver, welches kaltes Wasser unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von weifsem Hydrat zersetzt. Auch durch Glühen des Oxyds in Schwefelkohlenstoff oder durch Schmelzen desselben mit Schwefelnatrium kann es erhalten werden; auf diese letzte Art dargestellt ist es feurig gelb und zeigt sich unter dem Mikroskop als aus kleinen Krystallen bestehend. *Lp.*

Lapathin ist, nach Herberger, ein dem Rhabarberbitter ähnlicher Stoff, welcher sich in der Grindwurzel (*Radix lapathi acuti*) findet. Wahrscheinlich ist das Lapathin ein Gemenge mehrerer Substanzen. Im trockenen Zustande ist es hart, firnissartig, schmeckt bitter und färbt den Speichel gelb. Es ist etwas hygroskopisch, in Wasser und Alkohol gleich löslich, unlöslich in Aether und ätherischen Oelen. Gallusaufguss und Chlor schlagen aus der wässerigen Lösung braune Flocken nieder. Von Alkalien wird sie braun, Säuren stellen die gelbe Farbe nicht wieder her.

Riegel hat aus der Grindwurzel aufserdem noch einen krystallinischen Stoff dargestellt, den er Rumicin nennt (s. d.). *Wp.*

Lapis causticus (Aetzstein) i. e. Kali, S. 248.

Lapis divinus s. Augenstein.

Lapis infernalis (Höllenstein) i. e. salpetersaures Silberoxyd.

Laricin. Formel: $C_{14}H_{24}O_4$. Ist nach Martius [1]) der wirksame Bestandtheil des Lärchenschwammes, *Agaricus albus*. — Ein weifses amorphes Pulver, von bitterem Geschmack, in Alkohol und Terpentinöl leicht auflöslich, mit kochendem Wasser einen Kleister bildend.

Lp.

Lasionit s. Wawellit.

Lasurerz, syn. mit Kupferlasur.

Lasurspath. Prismatischer oder prismatoidischer Lasurspath ist eine ältere Benennung für den Lazulith (s. d.). Der dodekaëdrische Lasurspath oder Lasurstein, welcher aus China, Tibet, der kleinen Bucharei und einigen anderen Gegenden nach Europa gebracht und zu Schmucksachen mancherlei Art verarbeitet wird, ist wahrscheinlich nichts als ein mehr oder weniger verunreinigter Hauyn (s. d.). *Th. S.*

Lasurstein s. Lasurspath.

Lauge. Im allgemeinsten Sinne des Wortes bezeichnet man damit die Lösungen, welche man durch Behandlung gemischter Substanzen mit Wasser erhält, wenn nicht die ganze Masse von dem Wasser aufgelöst, sondern nur einzelne Bestandtheile ausgezogen, ausgelaugt (s. Bd. I. S. 644) werden können.

Bisweilen wendet man den Ausdruck auch auf alle Salzlösungen, Salzlaugen, ohne Rücksicht auf obige Einschränkung an. Speciell genommen versteht man unter Lauge gewöhnlich nur die Lösungen der fixen Alkalien in Wasser und nennt die kaustisches Kali oder Natronhydrat enthaltende Lösung Aetzlauge, die Lösung der kohlensauren Salze der Alkalien aber milde Lauge.

Ueber die Bereitung der Auflösung von reinem Aetzkali finden sich die Angaben in dem Art. Kali, S. 248. Die genauere Beschreibung der Darstellung der mit fremden Salzen gemischten, zu technischem Behufe vielfach verwendeten Lösungen von Kali und Natron im ätzenden sowohl wie im kohlensauren Zustande werden in den Art. Potasche und Soda mitgetheilt werden.

Mutterlauge wird die Flüssigkeit genannt, welche nach dem Ausscheiden eines Körpers aus seiner Lösung durch Krystallisation die gebildeten Krystalle umgiebt. Sie enthält die fremden in der Flüssigkeit etwa enthaltenen, leichter löslichen Körper nebst derjenigen Menge der krystallisirten Substanz, welche noch in Auflösung verblieben ist. Der letzte Antheil dieses letzteren kann, namentlich wenn viel andere Körper vorhanden sind, meist nicht völlig durch Krystallisation im festen Zustand gewonnen werden. *V.*

Lauge, javellische, s. Bleichflüssigkeit. Bd. I, S. 862.

[1]) Buchner's Repert., Bd. XCI, S. 92.

Laugensalz. Das anderthalb kohlensaure Ammoniak (s. S. 475) wurde früher häufig mit dem Namen trockenes, flüchtiges Laugensalz belegt, das kohlensaure Kali wurde vegetabilisches und das kohlensaure Natron mineralisches Laugensalz genannt, weil man glaubte, ersteres sey vorzüglich nur in dem Pflanzenreiche, letzteres in dem Mineralreiche zu finden. *V.*

Laumontit — so genannt nach seinem Entdecker Gillet de Laumont — ist ein zur Familie der Zeolithe gehöriges Mineral, welches von Vogel, Gmelin, Dufrénoy, Connel, von Babo, Delffs, Domeyko, Malaguti und Durocher analysirt wurde. Die Analysen dieser Chemiker führen alle mehr oder weniger genau zu dem Sauerstoff-Verhältnisse $SiO_3 : Al_2O_3 : CaO : HO = 10 : 4 : 1 : 5$, also zu dem Atom-Verhältnisse $10 : 4 : 3 : 15$, aus welchem man die Formel:

$$3CaO \, . \, 2SiO_3 + 4(Al_2O_3 \, . \, 2SiO_3) + 15HO$$

abgeleitet hat, welche wenigstens eine Formel so gut wie manche andere ist. Setzt man $3HO$ isomorph mit $1MgO$, also auch mit $1CaO$, so wird das Atom-Verhältniss $SiO_3 : Al_2O_3 : (CaO) = 10 : 4 : 8 = 5 : 2 : 4$, und führt solchergestalt zur Formel:

$$2(2(CaO) \, . \, SiO_3) + 2Al_2O_3 \, . \, 3SiO_3,$$

wonach also der Laumontit als eine Verbindung von 2 Atomen halb-kieselsaurer (CaO), und zwei Atomen halb-kieselsaurer Thonerde zu betrachten wäre. — Der Laumontit besitzt die ihn vor allen übrigen Zeolithen charakterisirende Eigenschaft, sich leicht an der Luft zu verändern. Während er im frischen Zustande fast durchsichtig oder doch stark durchscheinend ist, wird er, besonders in trockener warmer Luft, sehr bald trübe und zerfällt endlich in viele kleine Stücke. Nach Malaguti und Durocher[1]) rührt dies von einem theilweisen Verlust seines Wassergehaltes her. Die genannten Chemiker fanden, dass der Laumontit während eines Monats im luftleeren Raume 2,26 Proc., im Exsiccator über Schwefelsäure 3,85 Proc. von seinem chemisch gebundenen Wasser verliert. Selbst nach Verlauf dieser Zeit setzt sich der Wasserverlust unter denselben Umständen fort, wird aber allmälig geringer. Auch durch Erhitzen von 10° bis 100° C. werden 3,17 Proc. Wasser ausgetrieben. Der Laumontit krystallisirt nach dem monoklinoëdrischen Systeme in säulenförmigen Krystallen, die gewöhnlich stänglich an einander gewachsen und zu Drusen verbunden sind. Er ist weifs, zuweilen mit verschiedenen schwachen Beifärbungen. Specif. Gew. = 2,27. Wie alle Zeolithe wird er von starken Mineralsäuren leicht und vollkommen zerlegt, wobei sich Kieselerde in Gallertform abscheidet. — Er findet sich in den Blasenräumen verschiedener Mandelsteine, in Klüften mancher Diorite, im Granite und Syenite einiger Gegenden, im Gneuse des St. Gotthard, auf Quarzgängen im Thonschiefer (Huelgot in der Bretagne) und auf Erzgängen (Finbo und Aedelforss in Schweden, Kongsberg in Norwegen). Der Laumontit gehört also nicht zu denjenigen Zeolithen, deren Auftreten mehr oder weniger auf die basaltischen Gesteine beschränkt ist. *Th. S.*

Laurin. Durch Ausziehen der Lorbeeren (der Früchte von *Laurus nobilis*) mit siedendem Alkohol und Abdestilliren der gröfsten Menge

[1]) Annal. des mines, Sér. 4, T. IX, p. 325.

desselben, erhielt Bonastre[1]) beim Erkalten der rückständigen Flüssigkeit daraus krystallisirende, lange, gelbliche Nadeln, während sich auf der Oberfläche eine Fettschicht, Laurostearin (s. d.), aussonderte. Die gelben nadelförmigen Krystalle schmeckten scharf, bitter, rochen wie Lorbeeröl, waren unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. In der Wärme nimmt dieser dagegen, sowie Aether, viel davon auf. Beim Erkalten scheidet sich die Substanz, das Laurin, asbestartig krystallisirend, wieder aus, hart und spröde, zwischen den Zähnen knirschend. In kleiner Menge erhitzt soll es vollständig verdampfen, in gröfserer Menge der trockenen Destillation unterworfen, sich zersetzen. Auf Lackmus reagirt es nicht. In kalter Salpetersäure wird es flüssig und schwimmt oben auf, von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe gelöst.

Marsson[2]) versuchte mehrmals Laurin darzustellen, fand aber nur das ätherische Lorbeeröl und Laurostearin. Er vermuthet, dass sich vielleicht aus ersterem unter besonderen Verhältnissen oder durch Alter ein Stearopten bilde, für welches das Laurin gehalten werden kann, und dass es sich daher nicht in allen Lorbeeren finde. *V.*

Laurineencampher s. **Camphor** (Suppl.).

Laurinsäure s. **Laurostearinsäure.**

Laurostearin, Pichurimtalg, Laurinsaures Lipyloxyd, Laurostearinsaures Lipyloxyd.

Formel: $C_{27}H_{23}O_4 = C_3H_2O \,.\, C_{24}H_{23}O_3$.

Zuerst von Marsson[3]) in den Früchten von *Laurus nobilis* entdeckt, dann von Sthamer[4]) in den Pichurimbohnen und später von Görgey[5]) in dem Cocosnussöle nachgewiesen.

Aus den Lorbeeren stellt man es, nach Marsson, dar, indem man die zerstofsenen Früchte 3—4mal mit kochendem Alkohol auszieht, heifs auspresst und die Lösung möglichst heifs filtrirt. Nach 24 Stunden hat sich alles Laurostearin als weifsgelber käsiger Niederschlag ausgeschieden. Durch sorgfältiges Auswaschen mit kaltem Alkohol und 3—4maliges Umkrystallisiren erhält man es als eine farblose Krystallmasse, worin man nur hier und da gelbe Flecke bemerkt, herrührend von einem gelben Harze, welches sich in dem heifsen Alkohol löst und beim Erkalten ebenfalls ausscheidet; man kann das Laurostearin davon befreien, indem man es, nachdem der den Krystallen anhängende Alkohol an der Luft verdampft ist, im Wasserbade schmilzt und durch einen doppelten, mit siedendem Wasser umgebenen Trichter filtrirt, wobei das Harz auf dem Filter zurückbleibt. Hat man anfangs nicht gut ausgewaschen, so muss man viel öfter umkrystallisiren, um nachher die Ausscheidung des Harzes zu bewirken und ein Präparat von constantem Schmelzpunkt zu erhalten. Früher darf die Filtration des geschmolzenen Laurostearins nicht vorgenommen werden, weil sonst das Harz nicht zurückbleibt. Vermuthlich würde die Reinigung sehr erleichtert, wenn man die Beeren erst mit kaltem Alkohol erschöpfte, der kein Laurostearin löst.

1) Journ. de Pharm. T. X, p. 32.
2) Annal. der Chem. Bd. XXXXI, S. 329.
3) Ebendaselbst.
4) Ebend. Bd. LIII, S. 390. 5) Ebend. Bd. LXVI, S. 290.

Aus dem Lorbeeröl (*Ol. Laurinum unguinos.*), wie es im Handel vorkommt, hat Marsson das Laurostearin nicht im reinen Zustande darzustellen vermocht.

Sthamer schreibt vor, die Pichurimbohnen durch 3 bis 4malige Behandlung mit starkem Weingeist möglichst von ihrem Gehalt an Farbstoff, ätherischem Oele und butterartigem Fette zu befreien, sie dann mit Alkohol von 0,81 specif. Gew. auszukochen und noch heifs auszupressen. Beim Erkalten scheidet sich alles Laurostearin als gelblich gefärbtes Fett ab, welches man in siedendem Alkohol löst und dann noch mehrmals aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt.

Nur die Laurostearinsäure hat Görgey aus dem Cocosnussöl dargestellt; es ist aber nicht zu zweifeln, dass sie ursprünglich darin mit Lipyloxyd verbunden vorhanden ist.

Das Laurostearin bildet im reinen Zustande, aus Alkohol krystallisirt, einen blendend weifsen, lockeren, häufig aus sternförmig zusammengruppirten, feinen Nadeln bestehenden Körper. Es ist in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig aus, da es in kaltem Alkohol beinahe unlöslich ist. Von Aether wird es auch kalt leicht gelöst und krystallisirt deshalb daraus schwierig, sehr leicht und schön aber, wenn man etwas Alkohol zusetzt und den Aether langsam verdampfen lässt. Es schmilzt bei 45° bis 46° C. und erstarrt erst bei 23°. Die geschmolzene und wieder erstarrte weifse Masse zeigt eine unebene Oberfläche, von kleinen concentrischen, mikroskopischen Krystallisationen bedingt. In diesem Zustande ist es brüchig und zerreiblich.

Durch Kalilauge wird es leicht verseift. Bei trockener Destillation liefert es Acrolein. Wenn man es mit einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd digerirt, das überschüssige Bleioxyd aus der abgenommenen wässerigen Lösung durch Schwefelwasserstoff fällt und sie nach dem Filtriren verdampft, so erhält man einen Syrup von Glycerin. (Marsson und Sthamer.) *V.*

Laurostearinsäure, Laurinsäure, Pichurimtalgsäure. Von Marsson entdeckte, der Reihe der fetten Säuren angehörende Säure, s. Laurostearin.

Formel: $HO \cdot C_{24}H_{23}O_3$.

Die Laurostearinsäure erhält man am zweckmäfsigsten durch Kochen des reinen Laurostearins aus Lorbeeren oder Pichurimbohnen mit Kalilauge, bis sich ein völlig klarer Seifenleim gebildet hat, und durch Zersetzung desselben mit Weinsäure. Görgey verseifte Cocosnussöl, zerlegte die Seife mit Schwefelsäure und destillirte das Gemisch der ausgeschiedenen fetten Säuren mit Wasser, bis letzteres nicht mehr trübe, sondern klar, jedoch gemengt mit weifsen Flocken, von ausgeschiedenen fetten Säuren herrührend, condensirt wurde. Die abdestillirte Mischung, wie der Rückstand, enthielten Laurostearinsäure. Erstere wird mit Ammoniak gesättigt, die erhaltene Lösung mit Chlorbaryum gefällt, der entstehende Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt, mit viel heifsem Wasser angerührt und etwa ½ Stunde gekocht, worauf man rasch filtrirt. Der laurostearinsaure Baryt scheidet sich schon gleich während des Ablaufens der Flüssigkeit vom Filtrum zum gröfsten Theile aus, schneeweifse, zarte, voluminöse Flocken bildend, während die Barytsalze der Caprinsäure und der Säuren von niedrigerem Atomgewicht

erst bei weiterem Erkalten oder gröfserer Concentration sich abscheiden. Der laurostearinsaure Baryt wird mit Weinsäure zerlegt und die auf der wässerigen Flüssigkeit sich abscheidende Fettschicht durch mehrmaliges Umschmelzen mit Wasser vor anhängender Weinsäure befreit.

Die Laurostearinsäure ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus schwachem heifsen Alkohol kann sie beim Erkalten krystallisirt erhalten werden (Sthamer). Nach Görgey lässt man die alkoholischen Lösungen freiwillig verdampfen, bis sich am Rande ein Theil der Säure auszuscheiden beginnt, und kühlt die Lösung dann unter 0° ab, wodurch man bis haselnussgrofse Drusen von kleinen spiefsigen Krystallen erhält. Die alkoholische Lösung reagirt deutlich sauer, die feste Säure besitzt ein specif. Gew. = 0,883 bei 20° C., schmilzt zwischen 42° und 43° zu einem farblosen Oele und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen, fast durchscheinenden Masse. *V.*

Laurostearinsaure Salze. Die Laurostearinsäure verbindet sich mit 1 Aeq. Basis zu neutralen Salzen; nur einige wenige derselben sind genauer untersucht.

Laurostearinsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{24}H_{23}O_3$. Es bildet sich, wenn trockenes salzsaures Gas in eine alkoholische Lösung der Säure geleitet wird. Der Aether ist schwer löslich in Alkohol, scheidet sich daher theilweise schon während der Einwirkung des Gases ab, reichlicher aber auf Zusatz von vielem Wasser. Man wäscht ihn mit verdünnter kohlensaurer Natronlösung, dann mit Wasser und trocknet ihn durch Einlegen geschmolzener Stücke von Chlorcalcium. Er stellt eine farblose ölartige Flüssigkeit von einem schwachen Obstgeruch und fadem süfslichen Geschmack dar, sein specif. Gew. bei + 20° C. ist = 0,86. Bei — 10° erstarrt er zu einem festen weifsen Körper, bei + 264° beginnt er zu sieden und destillirt farblos über. Der Siedepunkt steigt aber allmälig und der Rest in der Retorte ist braun gefärbt. Das specif. Gew. seines Dampfes wurde = 8,4 gefunden, nach der Rechnung muss es 7,9 sein. (Görgey.)

Laurostearinsaurer Baryt: $BaO . C_{24}H_{23}O_3$. Die Darstellung ist bei der Säure bereits beschrieben. Er scheidet sich aus der wässerigen, kochend heifsen Lösung in spärlichen weifsen Flocken ab, da 10,000 Thle. siedendes Wasser 5 Thle., 17,5° warmes nur 0,92 Thle. des Salzes lösen. 10,000 Thle. gewöhnlicher Weingeist lösen dagegen im Sieden 47,38 Thle., bei 15,5° C. aber nur 6,8 Thle. davon auf. Die siedend gesättigte alkoholische Lösung füllt sich beim Erkalten mit einem Haufwerk von zarten flimmerigen Krystallen. Das bei 100° getrocknete Salz wird beim Uebergiefsen mit Wasser davon nicht benetzt.

Laurostearinsaures Natron: $NaO . C_{24}H_{23}O_3$. Wenn man in eine concentrirte erwärmte Lösung von kohlensaurem Natron etwas der Säure einträgt, so löst sich diese sogleich auf und Kohlensäure entweicht. Verdampft man die Lösung zur Trockene und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so bleibt das überschüssige kohlensaure Natron zurück. Das laurostearinsaure Natron krystallisirt weder aus Alkohol, noch aus Wasser. Die concentrirte, heifse, wässerige Lösung gesteht beim Erkalten zu einer undurchsichtigen Gallerte; mit sehr viel Wasser trübt sich die Lösung.

Laurostearinsaures Silberoxyd: $AgO . C_{24}H_{23}O_3$. Es

wird durch Fällung einer Lösung des vorhergehenden Salzes in schwachem Spiritus mit neutralem salpetersauren Silberoxyd als weifser, sehr voluminöser Niederschlag erhalten, der sehr gut ausgewaschen werden muss, dann aber auch getrocknet dem Licht ausgesetzt werden kann, ohne sich zu färben. Es ist leicht in Ammoniak löslich, und eine warm gesättigte Lösung krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten in kleinen Nadeln *V.*

L a v a. Mit dieser aus dem Italienischen ins Deutsche übergetragenen Benennung bezeichnet man die in neuester — postadamitischer — Zeit aus den Vulkanen in feurig flüssiger Gestalt ausgetretenen Gesteinsmassen. Da sich nun — wenn auch nicht die Thätigkeit unserer gegenwärtigen Vulkane — so doch die vulkanische Thätigkeit keinesweges auf jenen Zeitraum beschränkt, sondern auf weit ältere Perioden zurückgeht, ja schon während der Bildung der Urgebirge in Wirksamkeit war, so lässt sich daraus entnehmen, dass wir bei der Unterscheidung der Laven von älteren vulkanischen (plutonischen) Gesteinen theilweise auf historische Daten angewiesen sind. Dass dies jedoch nicht ausschliefslich der Fall ist, wird aus dem Folgenden klar werden.

Zahlreiche geognostische Beobachtungen haben es unzweifelhaft dargethan, dass während aller geologischen Perioden (s. F o r m a t i o n) flüssige oder doch breiartige Gesteinsmassen, die später zu krystallinischen Gesteinen erhärteten, aus dem Erdinnern emporgetrieben wurden. Die grofse Reihe dieser Eruptivmassen beginnt mit den Graniten und schliefst mit den Laven. Die einzelnen Glieder dieser vielfach verzweigten Reihe sind nicht scharf von einander getrennt, sondern bilden vielseitige Uebergänge in einander. Dies weist darauf hin, dass die näheren Umstände, unter welchen sich die Eruptivmassen bildeten und hervortraten, einer a l l m ä l i g e n V e r ä n d e r u n g unterworfen gewesen sind. So weit wir es vom gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft zu durchschauen vermögen, haben diese Veränderungen theils in einer Veränderung der auf das eruptive Material wirkenden Agentien — Druck, Temperatur, Wasser —, theils in einer Veränderung dieses Materials selbst bestanden. Betrachten wir in dieser Beziehung die beiden Endglieder unserer Reihe, die Granite und die Laven. Die ganze Beschaffenheit des Granits und sein Verhalten zu den von ihm durchbrochenen Gesteinen macht es wahrscheinlich, dass derselbe seine Entstehung der combinirten Wirkung von Feuer, Wasser und hohem Druck verdankt. Der flüssige oder breiartige Aggregatzustand des in seiner Bildung begriffenen Granits war nicht blofs eine Folge der Hitze, sondern auch des darin vorhandenen Wassers, welches, wenigstens theilweise, auch während des Erkaltens durch hohen Druck zurückgehalten wurde. Die Ursache dieses Druckes lag in der damaligen Atmosphären-Beschaffenheit und in der die Erdoberfläche bedeckenden hohen Wasserschicht. Alle Graniteruptionen waren submarine. (S. G r a n i t.) Ganz anders verhält sich dies mit den Laven. Wenn dieselben auch in der Tiefe der Vulkane als wasserhaltige, feurig flüssige Masse existiren mögen, so treten sie doch beim Ausfliefsen aus dem Krater an eine Atmosphäre, die dem Entweichen des Wassers keine Schwierigkeiten entgegensetzt und ihre Abkühlung beschleunigt. Daher finden wir in den Graniten zahlreiche wasserhaltige Mineralien, in den eigentlichen Laven so gut wie keine. Was ferner die Verschiedenheit des die Granite und Laven

constituirenden Materials anbelangt, so ist dieselbe ebenfalls eine wesentliche. Während die granitischen Gesteine sehr reich an Kieselerde sind, wird dieser elektro-negative Bestandtheil in den Laven durch Ueberhandnahme der Basen, besonders der Kalkerde und des Eisenoxyduls, mehr oder weniger zurückgedrängt. Die folgenden Beispiele werden vor Augen legen, welcher specifische Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der Eruptivgesteine verschiedener geologischen Perioden stattfindet.

Nach Durocher[1]) kann man annehmen, dass bei den gewöhnlichen Graniten die Hauptbestandtheile zwischen folgenden approximativen Gränzwerthen liegen.

Kieselerde	74,0 — 68,0	Proc.
Thonerde und Eisenoxyd	21,0 — 15,0	»
Kalkerde und Talkerde .	2,3 — 1,6	»
Alkali	7,8 — 6,4	»

Als Beispiele für die Zusammensetzung von Dioriten mögen zwei Analysen solcher Gesteine von Beudant[2]) dienen. Beide Diorite waren aus der Gegend von Schemnitz.

Kieselerde . . .	63,2	60,0
Thonerde . . .	14,2	12,3
Eisenoxyd . . .	5,8	12,3
Kalkerde	2,5	1,4
Talkerde . . .	2,0	3,1 (Mn O)
Kali	11,2	9,6
Natron	1,2	1,1
Wasser	0,3	0,2
	100,4	100,0

Die Zusammensetzung der Basalte möge durch einen Basalt von Polignac und einen von Crouset (Haute Loire) repräsentirt werden, welche beide von Ebelmen[3]) analysirt wurden.

Kieselerde . . .	53,0	46,1
Thonerde . . .	18,4	13,2
Eisenoxydul . .	9,5	16,6
Kalkerde	6,8	7,3
Talkerde	3,5	7,0
Kali	2,7	1,8
Natron	3,1	2,7
Wasser	3,7	4,9
	100,7	99,6

Aus den zahlreichen Analysen, welche von Laven existiren, wollen wir eine von Abich[4]) und eine von Löwe[5]) herausheben. Die erstere betrifft eine Lava vom Stromboli (Ausbruch des Jahres 1836), die andere eine von Catanea (Ausbruch des Jahres 1669).

[1]) Comptes rendus 1845, No. 17, p. 1275.
[2]) Annal. des mines, 2. Sér., T. V, p. 300.
[3]) Journ. für prakt. Chemie, Bd. XXXVII, S. 257.
[4]) Dessen geologische Beobachtungen u. s. w.
[5]) Annal. der Physik. Bd. XXXVIII, S. 151.

Kieselerde . .	50,25	48,83
Thonerde . . .	13,09	16,15
Eisenoxydul . .	10,55	16,32
Manganoxydul .	0,38	0,54
Kalkerde . . .	11,16	9,31
Talkerde . . .	9,43	4,58
Kali	4,92	0,77
Natron . . .		3,45
	99,78	99,95

An Ausnahmen von dieser Regel hinsichtlich der allmäligen Abnahme des Kieselerdegehaltes in der Reihe der Eruptivgesteine fehlt es allerdings nicht; im Allgemeinen jedoch finden sie nur selten statt. Die verhältnissmäſsig meisten Ausnahmen kommen bei den Laven vor, von denen einige nichts als umgeschmolzene ältere Gesteine zu seyn scheinen, wobei dann jenes Gesetz natürlich nicht aufrecht erhalten werden kann.

Gleich allen wirklich eruptiven Gebirgsarten gehören auch die Laven zu den gemengten krystallinischen Gesteinen. Nur an solchen Stellen, wo die Abkühlung zu schnell erfolgte, hat sich ihre Krystallinität nicht entwickeln können. Die Oberfläche der Lavaströme pflegt daher mit mehr oder weniger verglasten, schlackenartigen Massen bedeckt zu seyn. Dem plötzlichen Ergieſsen von Lavaströmen ins Meer verdankt der Bimsstein (s. d.) seine Entstehung. Der Obsidian (s. d.) dürfte eine ungeschmolzene kieselerdereiche Gebirgsart seyn. Als Gemengtheile der Laven treten hauptsächlich auf: Augit, Labrador, Leucit, Anorthit, Olivin und Magneteisen. In vielen Laven sind diese Gemengtheile, von denen zwei bis vier zusammen vorzukommen pflegen, so feinkörnig mit einander gemengt, dass selbst das bewaffnete Auge sie nicht mit Sicherheit zu erkennen vermag. Auch die chemische Analyse kann in solchen Fällen nicht immer sichere Auskunft geben, da der Hypothese zu viel Spielraum bleibt. Man pflegt bei einer solchen Untersuchung so zu Werke zu gehen, dass man das etwa vorhandene Magneteisen aus der gepulverten Lava mittelst eines Magnetes entfernt und das so gereinigte Pulver mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, in der Absicht, die durch diese Säure aufschlieſsbaren Gemengtheile dadurch zu zerlegen, die anderen aber gänzlich unzerlegt zu lassen. Nun ist es aber bekannt, dass es kaum ein Silicat giebt, welches in fein gepulvertem Zustande der Wirkung erhitzter Salzsäure vollkommen widersteht. Man wird folglich durch jene Behandlung stets nur eine approximative, mitunter eine sehr ungenaue Trennung der Gemengtheile bewirken. Das zuverlässigste Verfahren zur Erkennung der Gemengtheile einer Lava beschränkt sich daher auf ihre mechanische Trennung und darauf folgende nähere Untersuchung. Hierzu geeignete, also hinreichend grobkörnige Massen dürften bei allen Laven vorkommen; aber sie sind oft schwer zu erlangen, da sie sich nur an Stellen finden, wo die Abkühlung sehr langsam vor sich ging; also mehr oder weniger im Innern der Lavaströme.

Nach ihren Haupt-Gemengtheilen können die Laven klassificirt werden in: Augit-Labrador-Laven, Augit-Leucit-Laven und Augit-Anorthit-Laven, oder kurzweg in Labrador-, Leucit- und Anorthit-Laven. Die letzteren kommen nur selten vor und sind bisher hauptsächlich nur auf Island angetroffen, woselbst auch eine Oligoklas-

Lava vorkommen soll[1]). Magneteisen pflegt in keiner Lava zu fehlen, Olivin wird weniger häufig darin angetroffen. Manche Laven haben eine porphyrartige Structur. Krystalle von Augit und dem anderen Haupt-Gemengtheil liegen in einer mehr oder weniger dichten oder doch feinkörnig krystallinischen, gewöhnlich dunkel gefärbten Grundmasse.

Die Labrador-Laven, welche zugleich Olivin und Magneteisen bei sich führen, stehen den Basalten sehr nahe; denn auch diese bestehen hauptsächlich aus Augit, Labrador, Olivin und Magneteisen, und unterscheiden sich von ersteren hauptsächlich nur durch ihren Wassergehalt, welcher von einem eingemengten zeolithartigen Gemengtheil herzurühren scheint. So z. B. enthält der Basalt vom Kammerbühl bei Eger, nach Ebelmen's Analyse[2]), 43,4 Kieselerde, 12,2 Thonerde, 3,5 Eisenoxyd, 12,1 Eisenoxydul, 11,3 Kalkerde, 9,1 Talkerde, 0,8 Kali, 2,7 Natron und 4,4 Wasser, weicht also in seiner Zusammensetzung, abgesehen von seinem Wassergehalte, fast gar nicht von der einer Lava ab. Wahrscheinlich besteht daher der wesentliche Unterschied zwischen den Basalten und Laven nur darin, dass erstere sich unter hohem Wasserdruck ergossen haben und darunter erstarrt sind, während letztere nach ihrem Ergusse dem bloſsen Atmosphären- oder einem geringen Wasserdrucke ausgesetzt waren. Das in den Basalten vorhandene Wasser braucht nicht seiner ganzen Menge nach einem zeolithartigen Bestandtheile anzugehören, sondern kann theilweise auch in den Haupt-Gemengtheilen (Augit, Labrador u. s. w.) MgO, FeO und andere damit isomorphe Basen vertreten.

Analysen verschiedener Laven sind besonders angestellt worden von Kennedy[3]), Löwe[4]), Dufrénoy[5]), Abich[6]), Genth[7]) und Bergemann[8]). Herberger[9]) giebt an, in einer Aetna-Lava 7,5 Proc. Lithion (?) gefunden zu haben. *Th. S.*

Lavendelcampher s. Lavendelöl.

Lavendelöl, *Essence de Lavende, Huile d'aspic.* Das Lavendelöl wird im südlichen Frankreich vorzüglich aus zwei cultivirten Arten des Lavendels (*Lavendula Spica, angustifolia* und *latifolia*, Gartenlavendel) durch Destillation mit Wasser gewonnen. Van Hess[10]) erhielt aus 12½ Pfd. getrockneten Blumen 2 Unzen eines Oeles von 0,892 specif. Gew., während er bei im Handel vorkommenden das specif. Gew. = 0,917 fand. J. Bell[11]) erhielt bei der Destillation der von den Stengeln abgestreiften Blüthen ein wohlriechenderes Oel und bei 13 Destillationen durchschnittlich aus 100 Pfd. derselben 23 Unzen. Aus den Stielen, die ärmer an Oel sind, erhielt er ein unangenehm riechendes Destillat.

[1]) Rammelsberg's Handwörterbuch Supplem. IV, S. 137.
[2]) Journ. für prakt. Chemie. Bd. XXXVII, S. 257.
[3]) Gilb. Annal. Bd. VII, S. 426.
[4]) Annal. der Physik. Bd. XXXVIII, S. 151.
[5]) Annal. des mines, T. XIII, p. 565.
[6]) Dessen geolog. Beob. u. s. w., im Auszuge in Rammelsb. Handwörterbuch Supplem. IV, S. 130.
[7]) Annal. der Chemie. Bd. LXVI, S. 13.
[8]) Karst. Archiv Bd. XXI, S. 40.
[9]) Brandes Archiv d. Pharm. Bd. XXXIII, S. 10.
[10]) Pharm. Centralbl. 1847, S. 380.
[12]) Ebendas. 1849, S. 191.

Das Lavendelöl ist gelb, dünnflüssig, schmeckt brennend. An der Luft wird es leicht dick und setzt, nach Proust, in der Kälte bisweilen Stearopten ab, das, nach ihm und Dumas, dieselbe Zusammensetzung, wie der gewöhnliche Campher, besitzen soll. Mit Alkohol von 0,83 specif. Gew. lässt es sich in allen Verhältnissen mischen, Alkohol von 0,888 specif. Gew. löst nur $^4/_{10}$ seines Gewichtes davon auf. Das Oel verbindet sich mit Essigsäurehydrat, Wasser zieht aber alle Säure aus; schüttelt man es mit concentrirter wasserhaltiger Essigsäure, so trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die ölartige ist eine Verbindung der reinen Säure mit dem Oel, die andere eine Lösung von wenig Oel in verdünnter Säure.

Destillirt man das käufliche Oel mit Wasser, so erhält man es sehr dünnflüssig von 0,877 specif. Gewicht. Es verpufft, mit Jod zusammengebracht, und giebt eine harzähnliche Masse. Salpetersäure zersetzt es unter Bildung von Kleesäure, Schwefelsäure löst es mit orangegelber Farbe. Es absorbirt grofse Mengen von Salzsäure und Ammoniakgas.

Kane[1]) hat den bis zu 203° übergehenden Theil aus 75,7 Kohlenstoff, 11,7 Wasserstoff und 12,5 Sauerstoff bestehend gefunden ($C_{15}H_{14}O_2$). Das bei höherer Temperatur Destillirende enthielt 79,5 Kohlenstoff, 11,3 Wasserstoff, 9,2 Sauerstoff.

Unter dem Namen Spiköl (*Huile d'aspic*) kommt ein von den Landleuten im südlichen Frankreich aus dem wilden Lavendel gewonnenes Oel in den Handel, welches dem Terpentinöle ähnlicher riecht und zu ähnlichen Zwecken gebraucht wird, da es sehr billig ist. *V.*

Lavetzstein, syn. mit Topfstein, s. Talk.

Lazulith (Blauspath, prismatischer Lasurspath). Lazulith und Blauspath, welche anfangs für zwei verschiedene Mineralspecies gehalten, später aber als identisch erkannt worden sind, wurden zuerst von Klaproth analysirt, der jedoch ihren Phosphorsäuregehalt übersah. Letzterer wurde im Lazulith (vom Rädelgraben bei Werfen) zuerst von Fuchs[2]) nachgewiesen, worauf ihn Brandes[3]) auch im Blauspath (von Krieglach in Steiermark) auffand. Da beide Analysen keine wahrscheinliche Formel ergaben, so wurden dieselben neuerlich von Rammelsberg[4]) wiederholt. Derselbe stellte fünf Analysen vom Lazulith und drei vom Blauspath an, und erhielt dabei folgende Sauerstoffverhältnisse:

	PO_5	Al_2O_3	RO	HO
Lazulith	23,76 :	13,81 :	6,85 :	4,99
	24,56 :	15,45 :	5,40 :	5,28
	26,33 :	12,89 :	6,39 :	4,98
	23,16 :	15,26 :	6,07 :	5,45
	26,36 :	12,57 :	6,25 :	5,61
Blauspath	22,94 :	16,91 :	5,74 :	6,15
	26,54 :	14,03 :	5,61 :	6,08
	27,30 :	12,83 :	6,85 :	5,37

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XV, S. 155.
2) Schweigg. Journ. Bd. XXIV, S. 373.
3) Ebendas. Bd. XXX, S. 385.
4) Annalen der Physik, Bd. LXIV, S. 260.

Ein beiden Mineralien beigemengter Quarzgehalt (0,53—12,56 Proc. betragend) ist hierbei bereits in Abrechnung gebracht. Die grofsen Schwankungen, besonders in den Sauerstoffmengen der Phosphorsäure und Thonerde, rühren von der schwierigen Trennung beider Substanzen her. Möglicherweise treten jedoch im Lazulith (und Blauspath) noch andere Verunreinigungen als Kieselerde auf. Rammelsberg nimmt zufolge der angeführten Resultate das Sauerstoffverhältniss

$$25 : 12 : 6 : 6$$

an, welches zu der Formel

$$2\,(3RO.PO_5) + 4Al_2O_3.3PO_5 + 6HO$$

führt, in welcher $RO = MgO$ und FeO ist. Der einzige wesentliche Unterschied zwischen Lazulith und Blauspath besteht darin, dass im ersteren RO vorwaltend aus FeO, im letzteren dagegen hauptsächlich aus MgO besteht. — Der Lazulith wird von Säuren fast gar nicht angegriffen. Nach dem Glühen dagegen wird er davon vollständig zersetzt. Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar; schwillt jedoch beim Erhitzen an und wird blasig. — Blau in verschiedenen Nüancen bis bläulich- und grünlichweifs; selten grau oder braun. Je mehr Eisen enthaltend, desto stärker gefärbt. Durchscheinend bis undurchsichtig; glasglänzend bis matt. Krystallform rhombisch. Krystalle klein und gewöhnlich unvollkommen; nur selten vorkommend. Findet sich in krystallinischen und derben Massen auf Klüften im Thonschiefer, begleitet von Quarz und Spatheisenstein, bei Werfen in Salzburg; ferner auf Quarzlagern im Glimmerschiefer zu Krieglach in Steiermark und an einigen anderen Orten. *Th. S.*

Lebensbaumöl s. Thujaöl.

Lebenselixir s. Elixir. Bd. II, S. 881.

Lebensluft i. e. Sauerstoff.

Lebensmercur, syn. mit Algarothpulver.

Leberblende. Eine von Breithaupt als besondere Species aufgestellte Blende, welche in den meisten ihrer Eigenschaften ganz mit der gewöhnlichen Blende übereinstimmt, und, nach Plattner, sich vor dem Löthrohre wie eine mit einer Kohlenstoffverbindung gemengte Zinkblende verhält[1]). *Th. S.*

Lebererz (Quecksilber-Lebererz), ein durch Kohle und erdige Theile verunreinigter Zinnober (s. d.). *Th. S.*

Leberkies, syn. mit Magnetkies. Einige Mineralogen bezeichnen zum Theil auch den Strahlkies mit diesem Namen. *Th. S.*

Leberopal, syn. mit Menilith, s. Opal.

Leberspath, Leberstein, nennt man auf dem Harze einen mit Asphalt mehr oder weniger innig gemengten Barytspath (Schwerspath). *Th. S.*

Leberthran. *Oleum jecoris aselli, Cod-liver Oil.* Dieses sehr viel als Arzneimittel verwendete Oel wird in Norwegen, besonders in

[1]) Journ. für prakt. Chemie, Bd. XV, S. 333.

der Stadt Bergen, aus den Lebern mehrerer Seefische vom Geschlechte *Gadus*, nämlich von *G. Morrhua* (Kabliau), *G. Callarias* (Dorsch), *G. carbonarius* (Köhler), *G. Pollachius* (Haifisch) und anderen bereitet. Das dabei andgewandte Verfahren ist folgendes. Die Lebern vom Dorsch, Köhler und Kabliau werden in hohe Fässer zusammengeschichtet, wo dann das darin enthaltene Fett allmälig durch den Druck, den sie auf einander ausüben, ausgepresst wird und sich auf die Oberfläche ansammelt. Das zuerst abgenommene ist von goldgelber Farbe und bildet den sogenannten weifsen oder blanken Leberthran; das später sich ansammelnde ist dunkler gefärbt, etwa wie Malagawein, und kommt im Handel als zweite Sorte, als braun-blanker Leberthran, vor. Die Lebern des Hai können von ihrem Fett nur durch gelindes Schmelzen befreit werden, und liefern dann gleich die zweite braun-blanke Sorte des Oels. Eine dritte, den braunen Leberthran, gewinnt man endlich, wenn die Lebern auf die eben angegebene Weise kein Oel mehr liefern, durch längeres Kochen derselben mit Wasser.

Der sogenannte weifse Leberthran ist klar, dickflüssig, goldgelb, riecht und schmeckt fischähnlich und zeigt eine geringe saure Reaction. Sein specif. Gewicht ist = 0,923. Bei — 17⁰ erstarrt er zum Theil. An der Luft trocknet er langsam aus. Alkohol löst in der Kälte 2,5—2,7, in der Wärme 3,5—4,5 Proc. davon auf. Von Aether wird er in allen Verhältnissen gelöst.

Der braun-blanke Leberthran unterscheidet sich aufser durch die dunklere Farbe auch durch einen stärkeren Geruch und reizenderen Geschmack. Das specif. Gewicht ist etwas höher, die saure Reaction tritt schärfer hervor und die Auflöslichkeit in Alkohol ist erhöht. In Aether löst er sich gleichfalls in jedem Verhältniss.

Der braune Leberthran ist sehr dickflüssig, bei durchfallendem Lichte grünlich, nur in dünnen Schichten durchsichtig. Der Geruch ist widerlich empyreumatisch, der Geschmack bitter, sehr reizend. Das specif. Gewicht = 0,929. Die saure Reaction ist bedeutend stärker als bei den beiden andern Sorten und die Auflöslichkeit in Alkohol gröfser. In der Kälte erstarrt es nicht.

Nach den Untersuchungen von de Jongh lässt sich der Leberthran leicht verseifen, und besteht seiner Hauptmasse nach in allen drei Sorten aus öl- und margarinsaurem Glycerin. Beigemengt finden sich kleine Mengen von Buttersäure und Essigsäure, ferner Gallenbestandtheile und einige eigenthümliche Stoffe, worunter das sogenannte Gaduin (vergl. d. Art.). Der Gehalt an Salzen beträgt etwa 1 Proc. Darunter finden sich immer Jod-, Chlor- und Spuren von Bromverbindungen. Auch enthält der Leberthran stets Phosphor.

Durch Schütteln oder Kochen des Leberthrans mit Wasser erhält man eine Emulsion, welche sich langsam wieder klärt. Die vom Oele abgeschiedene wässerige Flüssigkeit wird durch öfteres Filtriren klar. Vom braunen Thran ist sie gefärbt und empyreumatisch, von den beiden anderen Sorten nur wenig oder gar nicht, doch reagirt sie in jedem Falle schwach sauer. Durch Verdampfen derselben erhält man ein braunes Extract von eigenthümlichem Geruch und bitterem Geschmack. Wird dies Extract erst mit Aether, dann mit absolutem Alkohol behandelt, so ziehen diese die oben angeführten Gallenbestandtheile aus. Alkohol nimmt dann einen Körper daraus auf, der glänzend schwarz ist und mit Barytwasser und essigsaurem Blei braune Niederschläge giebt.

Er löst sich mit brauner Farbe in Alkalien, in concentrirter Schwefelsäure und Essigsäure, und wird aus diesen Lösungen resp. durch Säuren und Alkalien wieder gefällt. Was nach Einwirkung der genannten Lösungsmittel von dem Extracte noch übrig ist, besteht aus unbestimmbaren organischen Substanzen, gemengt mit Salzen aus Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlor mit Kalk, Magnesia, Natron und Eisen. Jod und Kali finden sich nicht darin.

Herberger hat in einigen Proben von Leberthran kein Jod gefunden, wogegen de Jongh behauptet, dass jeder echte Leberthran Jod enthalte. Mit Sicherheit lässt es sich nur in der Art nachweisen, dass man den Thran verseift und die Seife verkohlt. Der kohlige Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen und der Auszug verdampft. Was zurückbleibt, wird mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt oder, wo es sich um quantitative Bestimmung handelt, mit salpetersaurem Palladium gefällt, nachdem man zuvor sorgfältig mit Schwefelsäure neutralisirt hat. Das Jod scheint im Leberthran in organischer Verbindung enthalten zu seyn. Wenn man die Thranseife mit einer Säure zersetzt, so findet man es nicht in der von den fetten Säuren geschiedenen Flüssigkeit, sondern es bleibt bei diesen Säuren. Auch wenn man den Thran blofs für sich verkohlt, zeigt der Rückstand keinen Gehalt an Jod.

Das Brom lässt sich, nach Balard's Methode, durch Behandlung des alkoholischen Auszugs der Seifenkohle mit Chlorgas und Aether nachweisen. Zur quantitativen Bestimmung ist die Menge desselben zu gering.

Die Chlorverbindungen finden sich in dem wässerigen Auszuge der Seifenkohle.

Zersetzt man die Thranseife mit kochender Salzsäure, so finden sich die phosphorsauren und schwefelsauren Salze des Thrans in der von den fetten Säuren getrennten Flüssigkeit. Wird der Leberthran mit rauchender Salpetersäure oxydirt, so findet sich die Menge der Phosphorsäure in der Flüssigkeit gröfser, woraus sich der Gehalt des Thrans an Phosphor ergiebt.

Das beim Verseifen der verschiedenen Leberthransorten erhaltene Glycerin ist mehr oder weniger gefärbt. Durch Fällen der wässerigen Lösung desselben mit essigsaurem Blei kann man den Farbstoff zwar fortschaffen, doch tritt die Färbung beim Concentriren der Lösung selbst im Vacuum wieder von Neuem ein.

Das Gaduin hängt besonders der aus der Thranseife abgeschiedenen Oelsäure an (vergl. den Art. Gaduin).

Essigsäure und Buttersäure lassen sich nachweisen, wenn man die durch Zersetzung der Thranseife mit überschüssiger Schwefelsäure erhaltene Flüssigkeit destillirt.

Als Leberthran kommt auch noch ein anderes Oel im Handel vor, der Rochenthran, welcher im nördlichen Frankreich und in Belgien aus den Lebern verschiedener Rochen, nämlich der *Raja Batis*, *R. Pastinaca* und *R. clavata* bereitet wird. Zu dem Ende werden die Lebern dieser Thiere, von Haut und Zellgewebe befreit, für sich unter Umrühren erhitzt, bis das Oel ausgeschmolzen ist. Alsdann presst man und filtrirt durch Papier. Eine stärker gefärbte Sorte Thran erhält man durch ferneres Erhitzen.

Der Rochenleberthran ist hellgelb, riecht etwa wie Sardellen und schmeckt angenehmer als der Gadusleberthran. Sein specif. Gewicht ist = 0,928. Er reagirt nicht sauer. In Alkohol und Aether löst er sich

leicht auf. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt er sich hellroth, dann violettroth. Von Salpetersäure und Chlor wird er nicht merklich verändert. Hierdurch unterscheidet er sich wesentlich vom Gadusthran, der von Schwefelsäure rasch schwarz, von Salpetersäure und Chlor aber orange- bis dunkelbraun gefärbt wird. Beim Aufbewahren setzt er nach und nach eine weiſse Materie ab und wird heller. Durch Verseifung liefert er Oelsäure, Margarinsäure und Delphinsäure nebst Glycerin. Nach Preiſser und Gobley enthält er ebenfalls Jod und Phosphor in gröſserer Menge als der Gadusthran, ob auch Gallenbestandtheile, ist nicht nachgewiesen. *Wp.*

Lecanorin s. Lecanorsäure.

Lecanorsäure, Lecanorin[1] (Variolarin?). Eine in verschiedenen Flechtengattungen, *Lecanora*, *Variolaria*, *Parmelia* u. s. w., vorkommende organische Säure.

Formel: $C_{18}H_8O_8$ (Schunck, Rochleder u. Heldt); $C_{32}H_{16}O_{16}$ (Laurent, Gerhardt und Strecker).

Das Lecanorin wurde von Schunck 1842 in mehreren krustenförmigen Arten von *Lecanora*, *Variolaria* und verwandten Arten, später neben Parellsäure in der *Lecanora Parella* entdeckt. Robiquet hatte schon 1829 aus *Variolaria dealbata*, die zur Orseillefabrikation in Lyon dient, mittelst Weingeist eine nadelförmig krystallisirende Substanz dargestellt, die allen angeführten Eigenschaften nach dem Lecanorin nahe steht, oder damit identisch ist. Rochleder und Heldt fanden 1843 in der *Evernia prunastri* eine gleiche Substanz, die sie als dem Lecanorin identisch erkannten, aber der sauren Eigenschaften wegen Lecanorsäure nannten. Stenhouse glaubt, dass R. und H. nicht die ächte *Evernia prunastri* zur Untersuchung hatten, weil er in der ächten Flechte keine Lecanorsäure, sondern eine eigenthümliche Säure, die Evernsäure, fand. Schunck ist der Ansicht, dass diese letztere Säure, wie auch die Orsellsäure von Stenhouse, die Erythrinsäure und das Erythrilin von Kane gepaarte Säuren seyen, in denen Lecanorsäure als Paarling auftritt; Schunck nimmt ferner an, dass die Orsellinsäure und die Erythrelinsäure identisch seyen mit der Lecanorsäure, welche 1 Aeq. HO aufgenommen habe. — Strecker vermuthet, dass die *Lecanora Parella* ursprünglich eine der Orsellsäure ähnliche Säure enthalte, vielleicht $C_{34}H_{12}O_{14}$, welche beim Behandeln mit Weingeist oder Baryt unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser sich spalte in Lecanorsäure $= C_{16}H_8O_8$ und Parellsäure $= C_{18}H_6O_8$.

[1]) Schunck: Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLI, S. 157; Bd. XLV, S. 250; Bd. LIV, S. 261; Bd. LXI, S. 72. Berzelius Jahresbericht 1844, S. 491; 1847, S. 525. Jahresbericht von Liebig und Kopp 1847 und 1848, S. 764. Philosophical Magazine, Vol. XXXIII, p. 249, daraus Journ. für prakt. Chemie. Bd. XLVI, S. 27. Pharm. Centralblatt 1842, S. 139; 1845, S. 721 und 744. — Robiquet: Annal. de chim. et de phys., [2] T. XLVII, p. 238. — Rochleder und Heldt: Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLVIII, S. 1. Berzelius Jahresbericht 1845, S. 382. Pharm. Centralblatt für 1844, S. 50. — Stenhouse: Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXVIII, S. 61; Bd. LXX, S. 225. — Strecker: Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXVIII, S. 113. — Pharm. Centralblatt für 1849, S. 122. — Laurent et Gerhardt: Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. XXIV, S. 315. Journ. für prakt. Chem. Bd. XLV, S. 304. Pharm. Centralblatt für 1848, S. 716.

Schunck stellt die Lecanorsäure aus den gepulverten Flechten dar, indem er sie in einem Deplacirungsapparat mit Aether übergiefst; die Auflösung wird verdampft, der gelbgrüne Rückstand mit Aether abgewaschen, die unlösliche, fast farblose Masse mit Wasser ausgekocht, und der Rückstand in warmem Alkohol gelöst und daraus krystallisirt. Rochleder und Heldt übergiefsen die Flechten mit einem Gemenge von Weingeist und Ammoniak, verdünnen die abgegossene Flüssigkeit mit $1/_3$ ihres Volums Wasser, und neutralisiren dann mit Essigsäure, wobei sich die Lecanorsäure in grauen Flocken abscheidet, die dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus siedendem wasserfreien Alkohol wiederholt krystallisirt wird, die erhaltenen Krystalle werden mit kaltem wasserhaltigen Alkohol abgewaschen.

Die Lecanorsäure krystallisirt in weifsen seideglänzenden, sternförmig gruppirten, geschmack- und geruchlosen Nadeln, sie löst sich kaum in kaltem und selbst nur in 2500 Thln. siedendem Wasser, in 150 Thln. (80procentigen) Weingeist von 15,5^0, in 15 Thln. siedendem Weingeist, oder in 80 Thln. Aether von 15,5^0. — Die Lösungen röthen Lackmus. — Die Lecanorsäure löst sich leicht in kaustischen und in kohlensauren Alkalien (in letzteren unter Entwickelung von Kohlensäure), in Baryt- und Kalkwasser. Aus den vor Zutritt der Luft geschützten alkalischen Lösungen fällen Säuren unveränderte Lecanorsäure, oder Lecanorsäure, welche 1 Aeq. Wasser aufgenommen hat, das sie bei 100^0 nur sehr allmälig wieder abgiebt. Waren die alkalischen Lösungen aber der Luft ausgesetzt, so hat eine Zerlegung der Säure stattgefunden, und sie wird dann durch Säuren nicht mehr gefällt. Wird eine basische Lösung der Lecanorsäure gekocht, so zerfällt die Säure unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Kohlensäure und Orcin. Nach Schunck ist die Zersetzung folgende:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Lecanorsäure}} + 3HO = \underbrace{C_{16}H_{11}O_7}_{\text{Krystall. Orcin.}} \text{ und } 2CO_2$$

Laurent und Gerhardt bezeichnen nach ihren Formeln den Vorgang so:

$$\underbrace{C_{32}H_{16}O_{16}}_{\text{Lecanorin}} \text{ zerfällt in } 2\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}} \text{ und } 4CO_2$$

Nimmt man zu dieser Umwandlung Barytwasser, so bildet sich beim Kochen kohlensaurer Baryt, und durch Verdampfen der Flüssigkeit, nachdem aller Baryt durch Kohlensäure abgeschieden ist, erhält man prismatische Krystalle von Orcin. — Auch schon bei längerem Sieden mit Wasser allein geht die Lecanorsäure in Orcin über. — Eine wässerige Lösung von Lecanorsäure, mit Ammoniak versetzt, nimmt durch die Einwirkung der Luft eine prachtvoll rothe Farbe an. Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird die Lecanorsäure zu Oxalsäure oxydirt, mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet geht sie an einem warmen Orte wieder in Orcin über. — Wird Lecanorsäure mit Alkohol mit oder ohne Zusatz von Säure gekocht, so geht sie in Pseudo-Erythrin oder lecanorsaures Aethyloxyd über; Alkohol mit Zusatz von Alkali verwandelt sie beim Kochen in das gleiche Product, doch bildet sich gleichzeitig Kohlensäure und Orcin. — Bei der trockenen Destillation wird die Lecanorsäure unter Zurücklassung von wenig Kohle zersetzt, man erhält eine zähe Flüssigkeit, welche bald zu einer strahlig krystallinischen Masse von unreinem Orcin erstarrt. *Fe.*

Lecanorsaure Salze. Die Lecanorsäure löst sich leicht in kaustischen und in kohlensauren Alkalien, in Baryt und in Kalkwasser. Diese gelösten Salze zersetzen sich beim Erhitzen und, wenn Luft zutritt, auch bei gewöhnlicher Temperatur schnell. Die wässerige Lösung von lecanorsaurem Kalk oder Baryt wird durch Weingeist coagulirt, das gelbliche Coagulum ist in Wasser vollständig löslich. Eine weingeistige Lösung von Lecanorsäure erhält durch einen Tropfen Eisenchlorid eine dunkel purpurrothe Färbung, Wasser schlägt die Säure aus dieser Lösung hell purpurfarben nieder. Eine mit überschüssiger Lecanorsäure versetzte Eisenchloridlösung wird durch Ammoniak in der Kälte nicht gefällt, beim Sieden fällt aber Lecanorsäure haltendes Eisenoxydhydrat nieder. — Lecanorsäure, in Alkohol gelöst, wird nicht durch Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd oder Goldchlorid gefällt, wohl aber durch essigsaures Kupferoxyd oder Bleizucker. Eine Lösung von salpetersaurem Silber wird beim Kochen durch eine Lösung von Lecanorsäure in Ammoniak reducirt. Lecanorsäure, in Kali gelöst, reducirt beim Kochen Goldchlorid.

Lecanorsaures Aethyloxyd, — Pseuderythrin von Heeren[1]), Erythrin von Kane.

Formel: $C_4H_5O \cdot C_{18}H_8O_8$ (Schunck, Rochleder, Heldt). Formel für Pseuderythrin nach Laurent und Gerhardt $= C_{20}H_{12}O_8$.

Schunck fand in den Flechten neben der Lecanorsäure und Parellsäure noch Pseuderythrin; später erkannte er, was Rochleder und Heldt bestätigten, dass das letztere die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des lecanorsauren Aethyloxyds habe, weshalb er die Verbindung entsprechend bezeichnet. Nach Schunck sind auch die Körper, welche aus Erythrin, Erythrilin, Erythrinsäure, Alpha-Orsellsäure und Beta-Orsellsäure durch Kochen mit Alkohol erhalten werden, identisch mit lecanorsaurem Aethyloxyd. Er vermuthet, dass auch Evernsäure bei gleicher Behandlung lecanorsaures Aethyloxyd giebt. Stenhouse widerspricht dem, weil die Lecanorsäure sich aus der Verbindung nicht wieder reproduciren lasse; die procentische Zusammensetzung ist ihm kein Beweis, weil sich bei fast gleicher Zusammensetzung doch sehr verschiedene Formeln ableiten lassen, so dass hiernach das aus Erythrinsäure enthaltene Product auch nach der Formel: $C_4H_5O \cdot C_{34}H_{18}O_{14} = C_{38}H_{23}O_{15}$ als erythrinsaures Aethyloxyd angesehen werden kann, wonach die Verbindung in 100 Theilen: 61,4 Kohlenstoff, 6,2 Wasserstoff und 32,4 Sauerstoff enthalten soll, was von der oben angegebenen Zusammensetzung allerdings nicht sehr differirt. Dagegen führt Stenhouse selbst an, dass die Aether von Alpha-Orsellsäure, von Beta-Orsellinsäure, von Erythrinsäure und von Lecanorsäure im äufsern Ansehen, in ihren Eigenschaften und Reactionen nicht von einander zu unterscheiden sind.

Um lecanorsaures Aethyloxyd darzustellen, wird Lecanorsäure mit Alkohol einige Stunden gekocht, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kochendem Wasser behandelt, worin sich der Aether bei der Siedhitze löst, beim Erkalten aber herauskrystallisirt (Schunck). Oder die kochend gesättigte Lösung von Lecanorsäure in absolutem Alkohol wird zuerst mit Salzsäuregas gesättigt, dann durch Er-

[1]) Ueber Darstellung und Eigenschaften von Heeren's Pseuderythrin vergleiche Bd. II, S. 971.

hitzen im Wasserbade alle Salzsäure ausgetrieben, und darauf durch Zusatz von Wasser unreines Pseuderythrin als eine grünliche harzartige Masse gefällt, aus welcher kochendes Wasser den reinen Aether auszieht (Rochleder und Heldt). Um nöthigenfalls den Aether zu reinigen, kocht man ihn mit etwas weniger Wasser, als zur vollständigen Lösung erforderlich ist; der ungelöste Aether schmilzt dann und bildet ölige Tropfen, welche die färbende Substanz zurückhalten, während aus der Lösung beim Erkalten der Aether rein und farblos krystallisirt.

Der lecanorsaure Aether krystallisirt in glänzenden Blättchen oder Nadeln, er ist unlöslich in kaltem Wasser, er löst sich in 96 Thln. siedendem Wasser, die Lösung wird beim Erkalten zuerst milchig, später, sobald sich die Krystalle abscheiden, klärt sie sich wieder. Der Aether löst sich leicht in Alkohol und Aether; die Lösung reagirt neutral, er ist unlöslich in Essigsäure; in kalter concentrirter Schwefelsäure löst er sich ohne Zersetzung, Wasser fällt ihn daraus unverändert; beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder mit Salpetersäure wird er zersetzt. Er löst sich ferner in der Kälte in kaustischen Alkalien und wird durch Säure aus der Lösung krystallinisch gefällt. Beim Kochen der alkalischen Lösung zerfällt der Aether langsam in Kohlensäure, Alkohol und Orcin. Nach der von Schunck angegebenen Zusammensetzung müssen sich selbstverständlich diese Producte bilden; nach der Formel von Laurent und Gerhardt bildet sich aus $C_{20}H_{12}O_8$ durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser: Alkohol, Orcin und Kohlensäure:

$$\underbrace{C_{20}H_{12}O_8}_{\text{lecanors. Aethyloxyd.}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + 2CO_2$$

Eine wässerige Lösung von Lecanoräther wird durch Bleiessig gefällt, Essigsäure entzieht dem Niederschlage alles Blei und hinterlässt den reinen Aether. — Bleizucker-, Sublimat- und Kupfervitriollösung geben in der wässerigen Lösung keine Reaction. Eisenchlorid erzeugt mit der wässerigen Lösung einen schmutzig rothbraunen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd giebt bei Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, der beim Kochen unter Bildung eines Metallspiegels reducirt wird. Die kochende Lösung des Aethers, mit Goldchlorid versetzt, scheidet metallisches Gold ab.

In der Wärme schmilzt das lecanorsaure Aethyloxyd zu einer ölartigen Flüssigkeit; vorsichtig erhitzt lässt es sich ohne viel Rückstand sublimiren, das Sublimat scheint unveränderter Lecanoräther zu seyn.

Lecanorsaures Bleioxyd: $PbO \cdot C_{18}H_8O_8$. — Wenn eine alkoholische Lösung von Lecanorsäure siedend mit einer Bleizuckerlösung versetzt wird, so bildet sich ein Niederschlag von der angegebenen Zusammensetzung, der in Alkohol etwas löslich ist. Er hat Aehnlichkeit mit den Verbindungen von Bleioxyd und fetten Säuren (Rochleder und Heldt).

Lecanorsaurer Kalk. Wird eine Lösung von Lecanorsäure und Kalkwasser mit Alkohol gefällt, oder eine Lösung von Lecanorsäure und Ammoniak mit Chlorcalcium, so erhält man einen gallertartigen Niederschlag, der sich in Alkohol und Wasser in geringer Menge löst, so dass aus diesen Lösungen bei Zusatz von Säuren sich weiſse Flocken von Lecanorsäure abscheiden.

Lecanorsaures Kupferoxyd. Eine weingeistige Lösung von Lecanorsäure giebt, mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd versetzt, nach einiger Zeit einen hell apfelgrünen Niederschlag.

Lecanorsaures Methyloxyd: $C_2 H_3 O . C_{18} H_8 O_8$. Von Schunck dargestellt. Man behandelt die Lecanorsäure mit Holzgeist auf gleiche Weise, wie bei der Darstellung der Aethyloxydverbindung mit Weingeist, und verfährt ganz wie dort angegeben.

Aus der siedend gesättigten wässerigen Lösung erhält man die Verbindung in seideglänzenden Nadeln, welche die Flüssigkeit vollkommen ausfüllen. Das lecanorsaure Methyloxyd ist flüchtig, es ist in Wasser löslicher als die Aethyloxydverbindung, schmilzt in siedendem Wasser und bildet ölartige Tropfen, welche in der Flüssigkeit zu Boden sinken. Die Verbindung ist löslich in Holzgeist und in Alkalien, die letztere Lösung wird beim Kochen anolog der Aethyloxydverbindung zersetzt, der die Methylverbindung sich überhaupt sehr ähnlich verhält.

Lecanorsaures Silberoxyd. Eine Lösung der Säure in Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, der beim Erhitzen der Flüssigkeit leicht reducirt wird, wobei die Wäude des Glases sich mit einem Metallspiegel überziehen. *Fe.*

Leder, *Leather*, *Cuir*, werden Thierhäute genannt, welche durch verschiedene Behandlungsweisen in der Art verändert worden sind, dass sie weder beim Trocknen mehr steif und brüchig werden, vielmehr weich und geschmeidig bleiben, noch im feuchten Zustande leicht in Fäulniss übergehen. Die dies bezweckenden Verfahrungsweisen werden das Gerben genannt und bestehen im Wesentlichen darin, dass alle für die Lederbildung nicht geeignete Stoffe von der Haut durch Reinigungsprocesse entfernt werden, und dass die eigentliche Haut selbst sich mit Stoffen verbinden, die die Fäulniss verhindern. Die für letzteren Zweck gewöhnlich angewandten Körper sind:

1) die Gerbsäure in der sogenannten Lohgerberei,
2) Alaun und Kochsalz in der Weifsgerberei,
3) Fett in der Sämischgerberei,
4) Kalk in der Pergamentfabrikation.

Das Fell oder die thierische Haut besteht, aufser den Haaren, aus mehreren Schichten. Die oberste sehr dünne, von den Haaren durchdrungene Bedeckung, Epidermis (s. d. Art. Bd. II) oder Oberhäutchen genannt, ist in mancher Beziehung dem Horn ähnlich; sie löst sich beim Einweichen der Häute in Wasser leicht los, geht mit Gerbstoff keine Verbindung ein, wird von kohlensauren Alkalien wenig angegriffen, durch ätzende Alkalien oder alkalische Erden aber, selbst wenn deren Lösung sehr verdünnt ist, leicht in eine schleimige Auflösung verwandelt. Daher rührt die Schlüpfrigkeit der Hand, wenn man in ätzende Laugen gegriffen hat. Unter der Oberhaut bildet die zweite Schicht die Netz- oder Schleimhaut, ein feines mit Schleim bedecktes Gewebe, aus Gefäfsen und Nerven gebildet, welche den Apparat für die Hautausdünstung und für das Gefühl darstellen. Dieser Theil der Haut bildet die Narbe (*fleur*) auf der Haarseite des Felles. Endlich findet sich eine dickere Lage eines aus sehr zarten, verfilzten, zähen Fasern bestehenden Gewebes, durch welches die Gefäfse und Nerven der Schleimhaut in eigenen, mit Zellgewebe ausgefüllten Kanälen ebenso wie die Haare hindurchgehen. Dies ist die eigentliche Haut; unter dieser

liegt das Zellgewebe oder die Fetthaut, in welcher die Haare wurzeln. Diese Seite der Haut wird die Fleisch- oder Aasseite (*chair*) genannt. Die eigentliche Haut enthält im natürlichen Zustande mehr als ihr halbes Gewichs an Wasser, worin etwa noch 7 Proc. in Wasser löslicher Materien, Eiweifs, theils in Wasser, theils in Alkohol löslicher, extractartiger Stoffe und unorganischer Salze enthalten sind, so dass etwa $1/3$ der frischen Haut aus dem eigentlichen Hautgewebe besteht. In kaltem Wasser quillt dieses stark auf, ohne sich zu verändern, während die übrigen Stoffe fast vollständig ausgezogen werden. Trocknet man die Haut alsdann, so erhält man eine stark zusammenschrumpfende, halb durchscheinende, zähe, steife, an trockener Luft unveränderliche Masse, die in kaltem Wasser alsbald wieder erweicht und aufquillt, ohne sich jedoch zu lösen. Kocht man sie aber mit Wasser, so schrumpft sie nach einiger Zeit zusammen, wird schleimig und löst sich, indem sie in Leim übergeht, allmälig auf. Schwache Lösungen von Säuren oder von Alkalien machen, dass die Häute schon bei gewöhnlicher Temperatur sich verändern und viel leichter in Leim übergehen, so dass sie sich dann schon in nur warmem Wasser lösen. Im feuchten Zustande geht die Hautfaser, wenn auch nicht so schnell wie die Muskelfaser, doch rasch in Verwesung über, namentlich bei etwas erhöhter Temperatur, und ist dann zur Lederbereitung untauglich.

Die aller Lederbereitung gemeinschaftlichen Operationen bezwecken die vorläufige Reinigung der Haut, um die für die Lederbildung allein taugliche, eigentliche Hautfaser in möglichst reinem, von den übrigen Theilen des Felles befreitem und für das Aufnehmen und Binden der Gerbmaterialien geeignetem Zustande darzustellen. Zu dem Endzweck werden die Häute durch Waschen von äufserlichem Schmutz befreit durch Weichen in Wasser die löslichen eiweifsartigen Bestandtheile, das Blut u. s. w., entfernt, und das Fett sowie die anhängenden Muskeltheile u. s. w. abgeschnitten. Darauf werden sie entweder mit Kalk behandelt, (gekalkt), wodurch das Zellgewebe, welches die Haare festhält, zersetzt und löslich gemacht wird, oder man versetzt sie in einen schwachen Grad von Gährung, so dass auch nur das Zellgewebe gelockert wird (das Schwellen). Es lassen sich alsdann die Haare und die Oberhaut durch Schaben mit einem stumpfen Messer leicht entfernen, wodurch man die sogenannten Blöfsen, die von Haar, Oberhaut, Fett und Unreinigkeiten befreiten, erweichten, zum Gerben bestimmten Häute erhält. Sie werden durch Einweichen in Wasser möglichst stark erweicht und gelockert (geschwellt), so weit dies ohne Veränderung der natürlichen Beschaffenheit geschehen kann, und dann in diesem für Aufnahme der Gerbmaterialien möglichst geeigneten Zustande hiermit behandelt. Bei der Schnellgerberei werden die Häute bisweilen in verdünnter Schwefelsäure geschwellt.

Thiere von verschiedener Gattung und Gröfse liefern natürlich bald dickeres, bald dünneres, zäheres oder lockereres Material zur Lederbereitung; übrigens sind alle Häute der vierfüfsigen Thiere geeignet, den verschiedenen Gerbmethoden unterworfen und in Leder verwandelt zu werden.

Das dickste und derbste Leder, besonders als Sohlenleder für das Schuhwerk verwendet, liefern Stier- und Ochsenhäute (*hides*), die man im rohen unbearbeiteten Zustande grüne Häute (*cuirs verts*) nennt, und theils im frischen, ungetrockneten Zustande aus den nächstliegenden

inländischen Schlächtereien, theils im getrockneten aus entfernteren Gegenden bezieht. Diese sind zum Theil blofs getrocknet, wie die von Buenos-Ayres, zum Theil gesalzen und getrocknet, wie die von Bahia und Fernambuk in den Handel gebrachten, bisweilen geräuchert. — Am leichtesten sind die frischen Häute zu bearbeiten, die gesalzenen dagegen erfordern ein langes Weichen in frischem Wasser, während dem man sie öfters tritt oder klopft, um sie vollständig zu erweichen. Ein dünneres, weniger dichtes Leder und von minder feinem Korn als die Stierhäute, liefern die Kuhhäute, von denen die stärksten auch aus den südamerikanischen Ebenen herstammen und Wildhäute genannt werden. Die Häute der Kälber sind dünner als die der Kühe, aber stärker als die der meisten anderen Thiere, und liefern gegerbt ein sehr zähes, dabei weiches und biegsames Leder, welches besonders als Oberleder des Schuhwerkes (*upper leather*, Schmall- oder Fahlleder, *cuire a oeuvre*) verwendet wird, während die Stierhäute und die stärksten Kuhhäute zu Sohl- oder Pfundleder (*sole leather*), Verwendung finden. Die Pferdehäute sind dünn und geben ein fast nur zu Sattlerarbeiten benutztes Leder. Die Häute der kleineren Thiere pflegt man Felle (*skins*) zu nennen. Von Schafen erhält man Leder von geringerer Dauerhaftigkeit. Es ist um so schwächer, je länger beim Schlachten die Wolle gewesen, und das Abscheeren derselben, selbst nur einige Tage vor der Tödtung des Thieres, soll bewirken, dass man eine weit dickere Haut erhält. Die Häute der Lämmer und jungen Ziegen (Kitzen) liefern Leder für Handschuhe, die Häute der ausgewachsenen Ziegen das beste Material für Saffian und Marokkin. Hirsch- und Rehhäute werden gewöhnlich sämisch gegerbt und als Wildleder in den Handel gebracht. Schweine liefern ein dünnes, sehr festes, im lohgaren Zustande besonders für Sattelsitze verwendetes und sehr geschätztes Leder. Hundeleder ist dünn, aber zäh und von guten Eigenschaften. Die besten Sohlleder werden in Malmedy, die besten Oberleder in Stromberg und St. Vieth im Regierungsbezirk Aachen gefertigt. Namentlich Mainz ist in neuerer Zeit wegen seines Leders von den verschiedensten Gattungen, von Saffian und Glanzleder an bis zum Sohlenleder, mit Recht berühmt.

I. Lohgares Leder.

Die Vorbereitungsarbeiten für den eigentlichen Gerbeprocess müssen mit der gröfsten Sorgfalt ausgeführt werden, wenn man überhaupt auf einen genügenden Erfolg des letzteren rechnen will. Die erste Operation ist, wie schon oben angedeutet, das Wässern und Einweichen. Bei frischen Häuten genügen, nachdem die Hörner, Klauen u. s. w. abgeschnitten worden, schon ein bis zwei Tage, um Blut und Schmutz zu entfernen; bei getrockneten, zumal den gesalzenen oder gar geräucherten, muss man das Einweichen (am besten in fliefsendem Wasser) oft 8—10 Tage andauern lassen, ja bisweilen ganz schwaches Kalkwasser anwenden und sie klopfen und schaben, wozu eigene Walkapparate Anwendung finden, um nicht allein die Haut gleichmäfsig mit Wasser zu sättigen, sondern auch die anhängenden Fleisch-, Gefäfs- und andere Theile leicht trennen zu können. Um letzteres auszuführen, werden die geweichten Häute auf den Schabe- oder Streichbaum (*chevalet*) mit der Haarseite aufgelegt. Der Streichbaum ist ein etwa 6 Fufs langer, halbrunder, $1\frac{1}{2}$ Fufs breiter, mit seinem einen Ende auf der Erde, mit dem anderen etwa $3\frac{1}{2}$ Fufs hoch geneigt stehender Balken. Dann wird die Fleischseite mit einem stumpfen ge-

krümmten Schabemesser gestrichen, wodurch einerseits das Wasser ausgepresst, andererseits die Haut gleichmäfsig gereckt und die anhängenden Fleisch- und Fetttheile weggenommen werden. Diese Behandlung muss sogar bisweilen öfters wiederholt werden. Vor Allem ist aber darauf zu sehen, dass keine Fäulniss beginne, weil dadurch die Hautfaser selbst sehr schnell angegriffen wird.

Die so behandelten Häute sind nun für die Enthaarung (*depilage, unhairing*) vorzubereiten. Dies geschieht auf verschiedene Weise, entweder mittelst Kalkmilch (*plamage à la chaux*), oder durch das Schwitzen (*travail à la jussée, à l'échauffe, piling the hides*). Die Einwirkung des Kalkes besteht darin, dass er die unter der eigentlichen Haut liegende Fetthaut, das Zellgewebe, worin die Haare wurzeln, zerstört, ebenso die Oberhaut oder Epidermis erweicht, wodurch die Haare allen Halt in der Haut verlieren und sich leicht ausziehen lassen, ferner aber auch die Nerven und Gefäfse, welche in der Haut liegen, löslich macht und das Fett verseift, so dass diese durch die folgenden Behandlungsweisen entfernbar werden.

Die Häute werden in Bottiche von etwa 5 Fufs Quadrat eingestofsen, welche zu $^3/_4$ mit dünner Kalkmilch gefüllt sind; zuerst in solche, welche schon gebrauchte Kalkmilch enthalten, dann in immer stärkere Kalkmilch enthaltende. Wendet man gleich frische, nicht ganz schwache Kalkmilch an, so wird das Leder schwammig, weil der Kalk die eigentliche Hautfaser zu sehr angreift. Manche Gerber setzen auch etwas Holzasche zu, wodurch kaustische Potasche gebildet wird, die noch viel rascher wirkt, als der Kalk. 1 Kubikfufs gebrannter Kalk genügt meistens, um 30 starke Rindshäute genügend zu kalken; $^2/_{10}$ davon kommen in den ersten Bottich, $^3/_{10}$ in den zweiten und die übrige Hälfte in den dritten. Die Kalkmilch muss in den Kalkgruben oder sogenannten Aescher (*plain*) öfters umgerührt, und die Häute am besten täglich zweimal herausgenommen und neu eingeschlagen werden. Je nach der Temperatur, der Dicke der Häute u. s. w. verläuft die Einwirkung des Kalkes schneller oder langsamer; sobald die Haare aus der Haut ausgezogen werden können, was man täglich bei jeder einzelnen versucht, werden sie in fliefsendem Wasser gewaschen, dann auf den Schabebaum mit der Fleischseite aufgeschlagen, so dass der Strich des Haares nach oben läuft, und nun mit dem stumpfen Schabemesser dem Strich der Haare entgegen bearbeitet; letztere werden dadurch ausgezogen und zugleich die Epidermis entfernt. Man nennt dies Abpälen. Sitzen die Haare bei dicken Häuten noch fest, so streut man bisweilen feinen Sand auf, wodurch das Messer stärker greift. Hierauf werden die Häute wieder in Wasser gebracht, nochmals mit dem Schabemesser gestrichen, um die darin enthaltene Flüssigkeit auszupressen, und etwa noch vorhandene Haare auf dicken Häuten mit dem Putzmesser entfernt. Dieses ist ein gerades, grofses, sehr scharfes Messer. Man weicht nochmals in Wasser, legt dann die Narbenseite auf den Schabebaum und bearbeitet die Fleischseite mit dem Scheer- oder Firmeisen, einem grofsen, geraden, scharfen Messer mit Griffen an beiden Enden, welches man flach gegen die Haut andrückt und womit man sorgfältigst alles noch anhängende Fleisch u. s. w. abschneidet, ohne die Haut zu verletzen. Man nennt dies das Scheeren (*écharnement, écolage, fleshing*).

Aus Häuten, welche biegsames Leder, Oberleder oder Fahlleder liefern sollen, muss der Kalk noch vollständiger entfernt werden. Man er-

reicht diefs durch abermaliges Einweichen in Wasser, Reiben der Haut auf dem Schabebaum mit einem feinen Sandstein, Glättstein genannt, nochmaliges Abspülen in Wasser und Ausstreichen mit dem Streicheisen.

Bei Schaf- und Ziegenhäuten, welche auf Marokkinart bereitet und gefärbt werden sollen, ist es ganz besonders wichtig, jede Spur von Kalk der Farbe wegen zu entfernen, da diese sonst fleckig wird. Solche Felle pflegt man daher nach dem Kalken einer eigentlichen Walkung zu unterwerfen, indem man sie mit Wasser in ein starkes, um seine Axe drehbares Fass wirft, dessen Innenseite mit stark vorspringenden abgerundeten Zähnen versehen ist, und umlaufen lässt, dann in Sauerbeize (wovon später genauer die Rede seyn wird) bringt, welche man für 150 Häute aus etwa 1 Pfund Sauerteig mit 1 Kubikfufs Weizenkleie und dem nöthigen warmen Wasser bereitet. Sobald die Gährung einigermaafsen kräftig geworden ist, durch das entwickelte Gas die Häute gehoben und einige Male niedergestofsen sind, spült man sie und walkt nochmals, ehe sie der Behandlung mit gerbstoffhaltigen Materialien unterworfen werden.

Aus dicken Häuten ist der Kalk kaum mehr vollständig zu entfernen; da er aber das Leder hart und spröde macht, so ist es für diese, so fern sie einigermafsen biegsames Leder, wie es jetzt meist für Sohlen verlangt wird, liefern sollen, üblich geworden, sie nicht durch Kalk, sondern durch das »Schwitzen« zu enthaaren. Man schichtet nämlich die durch Behandlung in Wasser genügend von Blut und Schmutz gereinigten, und wenn sie getrocknet waren, hinreichend erweichten Häute, nachdem man sie auf der Fleischseite mit Salz (3—4 Pfund auf jede Haut, bisweilen mit Zusatz von etwas Asche) eingerieben oder mit etwas Holzsäure getränkt hat, in einem Kasten auf einander, oder hängt sie in einer Kammer, die man durch eingeleitete Wasserdämpfe auf einer Temperatur von 35⁰ erhält, auf Latten auf. Es tritt bald eine Fäulniss ein, die zuerst auf die Fleischhaut wirkt, wodurch die Haarwurzeln gelöst werden. Sobald dies genügend geschehen ist, was in 24 Stunden etwa der Fall zu seyn pflegt, nimmt man die einzelnen Häute noch warm auf den Schabebaum und bearbeitet sie in ähnlicher Weise wie nach dem Kalken. Vor allem ist eine zu weit getriebene Gährung zu vermeiden, weshalb die Felle oft untersucht werden müssen; deshalb wendet man auch Salz oder Holzsäure an, um die Gährung zu verlangsamen und ihre Wirkung auf die Fasern der eigentlichen Haut möglichst zu verzögern. Bisweilen legt man die Häute in den sogenannten Stinkbottich oder die Stinkfarbe, d. h. in mit Sauerteig und Wasser angerührte Weizenkleie. Die entstehende saure Gährung überträgt sich auch auf die Fleischhaut und löst die Haare; man hat dabei weniger die Verderbniss der eigentlichen Hautfaser zu fürchten, zumal wenn der Beize etwas gebrauchte Lohe oder Fichtenlohe zugesetzt wird. Die Methode ist aber langsamer und kostspieliger.

Sehr dünne Häute kleiner Thiere vertragen weder das Kalken, noch das Schwitzen; man pflegt sie daher mit sogenanntem Rusma, einem Brei aus 9 Thln. gebranntem Kalk und 1 Thle. Operment, mit Wasser gemischt, etwa messerrückendick zu bestreichen, welcher die Haare so erweicht, dass sie nach kurzer Zeit mit dem Schabemesser, selbst mit einem hölzernen Messer vollständig entfernt werden können. Der Kalk, welcher zur Reinigung des Leuchtgases gedient hat und viel Schwefelwasserstoff, Schwefelcalcium enthält, der sogenannte Gaskalk,

hat in neuerer Zeit mehrfach, selbst bei stärkeren Fellen, zum Enthaaren Anwendung gefunden, und zwar nach Kampffmeyer's Bericht mit dem allergünstigsten Erfolge, indem das Leder fester, zäher, eleganter erscheint und mehr Gerbstoff aufnimmt.

Schaffelle, deren Wolle noch zum Verkauf brauchbar bleiben soll, werden enthaart (geschwödet oder geschwedelt), indem man nur die Fleischseite mit Kalkbrei bestreicht und sie auf einander gepackt liegen lässt, bis die Wolle loslässt.

Theils um den von dem Kalken her in der Haut im kohlensauren oder mit Fett verbundenen Zustande zurückgebliebenen Kalk aus den Häuten wegzuschaffen, theils um die eigentliche Hautfaser möglichst aufzuschwellen und für das Eindringen der Gerbstoff haltenden Flüssigkeit geeignet zu machen, pflegt man nach Vollendung der beschriebenen Behandlungsweisen die Häute zu schwellen, in der Schwellbeize zu behandeln (*Gonflement, travail à l'orge, swelling*). Der wesentlich wirkende Bestandtheil der gewöhnlichen sauren Schwellbeize, sowie der Kleienbeize ist verdünnte Essigsäure. Auf 200 Pfund trockene Häute werden etwa 100 Pfund Gerstenschrot oder auch Weizenkleie mit Wasser zu einem Brei angerührt und mit 5—6 Pfund Sauerteig versetzt, darauf so viel heifses Wasser zugegeben, dass ein dünner, ungefähr 25° C. warmer Brei entsteht. Die Gährung beginnt bald. Uebrigens pflegt man die enthaarten Häute, Blöfsen, nicht sogleich in die frisch bereitete Beize zu bringen, sondern erst in einer schon mehrfach gebrauchten, dann in einer weniger alten und zuletzt erst in der neu angestellten Beize zu behandeln. Wie weit man das Schwellen treibt, hängt zum Theil von dem nachherigen Gerbeverfahren und von der Qualität Leder ab, die man erzielen will. Am weitesten pflegt man es bei den Fahlledern zu treiben, von denen man eine grofse Dehnbarkeit verlangt und die in Kalk enthaart worden sind; wo aber eine grofse Festigkeit und weniger Biegsamkeit, wie beim Sohlleder, erforderlich erscheint, ist es nicht rathsam, die Häute zu stark zu schwellen, da sie dadurch zwar dicker, aber weniger fest werden. Gerbt man die Häute in Lohbrühen und verwendet dabei anfangs sehr schwache Lösungen, so ist es nicht erforderlich, sie sehr stark zu schwellen, da die Gerbung und Zusammenziehung dann langsam erfolgt, und die späteren Brühen doch noch in das Leder eindringen können. Gerbt man aber in der Grube durch Schichten der Häute zwischen Lohe, welche mit Wasser befeuchtet ist, so findet eine rasche Einwirkung des Gerbstoffs auf die Oberfläche der Haut, und in Folge davon ein starkes Zusammenziehen statt. In diesem Falle müssen daher die Häute stärker geschwellt seyn.

Um das zu starke Schwellen der für Sohlleder bestimmten Häute zu vermeiden, pflegt man daher den Schwellbeizen gleich etwas Lohe oder Lohbrühe zuzusetzen, oder man schwellt sie auch nur in der rothen Beize (*travail à la jussée*), d. i. in alter sauer gewordener Lohbrühe, wie sie in dem Sammelkasten gewonnen wird, worin man die Flüssigkeit auffängt, die aus der Lohe abläuft, welche bereits zum Gerben mehrmals gedient hat. Diese Brühe enthält ebenfalls viel Essigsäure neben etwas Gerb- und Extractivstoff. Die Blöfsen werden zuerst in stark mit Wasser verdünnte, dann in concentrirtere rothe Beize

[1]) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleifses in Preufsen 1844 und 1845, auch polyt. Journ. Bd. 94 und 98.

gebracht. In 12—14 Tagen pflegt das Schwellen genügend vorgeschritten zu seyn.

Hierauf beginnt das eigentliche Gerben bei der Lohgerberei, die Verbindung des Gerbstoffs mit der Faser der eigentlichen Haut, wovon diese etwa ein ihr gleiches Gewicht zu binden vermag. Jedoch ist diese Menge nicht stets gleich, sondern wechselt theils nach der verschiedenen Natur der Gerbstoffe, theils nach der Menge des gleichzeitig vorhandenen Extractivstoffes, der sich, ähnlich wie in der Färberei die Farbstoffe, auch mit der thierischen Faser verbindet und dadurch das Gewicht des gewonnenen Leders vermehrt.

Den Werth einer Substanz, z. B. der Eichenrinde im Vergleich zu einer anderen Rinde oder zu einer anderen Sorte, prüft man am besten, indem man dünne, gut gereinigte Hautabschnitzel, die man getrocknet, gewogen und wieder aufquellen gelassen hat, so lange in den wässerigen Auszug einer bestimmten Menge der verschiedenen zu prüfenden Materialien wirft, bis dieser vollständig erschöpft ist, d. i. allen seinen Gerbstoff abgegeben hat; aus der verbrauchten Menge der Hautabschnitzel wird man brauchbare Verhältnisszahlen entnehmen können.

Die Bestimmungsweise des Gerbstoffgehaltes durch Leim ist nicht genügend. Davy hat zwar gefunden, dass, wenn in eine Gerbstoffauflösung eine Leimlösung gegossen wird, so lange ein Niederschlag entsteht (wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist, weil dieser auflösend wirkt), man den Leim in einer in Wasser unlöslichen Form erhält, indem 100 Thle. Leim sich mit 85 Thle. Gerbstoff verbinden. Aber das Leder nimmt nicht unter allen Umständen gleich viel Gerbstoff auf. Je nachdem nämlich die Natur der nicht hinreichend gekannten Gerbstoffe verschieden ist, und andere Stoffe, Extractivstoffe u. s. w., sich gleichzeitig in der Lösung befinden, ist das Verbindungsverhältniss ein verschiedenes. Die Leder genannte Verbindung der Hautfaser mit Gerbstoff ist überdies nicht dieselbe Substanz, wie die durch Vereinigung von Leim und Gerbstoff entstehende, und selbst von letzteren hat man nachgewiesen, dass sie in drei Verhältnissen (59, 89 und 118 Thle. Gerbstoff auf 100 Thle. Leim) sich mit einander verbinden können. Der Gerbstoffleim wird nach dem Trocknen spröde und pulverisirbar.

Ganz gaares Sohlleder soll 40 Proc. Gerbstoff enthalten, 3 Monate mit Eichenlohe gegerbtes Kalbleder nur 15 Proc., mit Weidenrinde gegerbtes nur 13 Proc. Nach dem Verfahren der Schnellgerberei *soll* Kalbleder, mit Galläpfelaufguss gegerbt, 39 Proc., mit Katechu 20 Proc., mit Weidenrinde 25,5, mit Eichenrinde 26,8 Proc. Gerbsäure aufnehmen.

Die Eichenrinde, im gemahlenen Zustande Lohe (*tan*) genannt, ist das verbreitetste gerbstoffhaltige Material für die Bereitung des lohgaren Leders. Von der Rinde alter Bäume wird die äufserste Borke, in der die Gerbsäure durch den Einfluss der Luft und Feuchtigkeit zerstört ist, abgeputzt. Die beste Rinde sieht äufserlich weifs aus, innerlich ist sie röthlich und rauh, und auf dieser Seite am reichsten an Gerbsäure. Unter dem Namen Spiegelrinde wird die von 12—30 Jahr alten Bäumen und Aesten geschälte Rinde verkauft, und ist in den berühmten rheinischen Gerbereien vorzüglich beliebt. Auch pflegt man Eichenbuschholz alle zwei Jahre zu kappen und die jungen Aeste zu trocknen und zu mahlen. Man macht keinen Unterschied zwischen den Rinden der verschiedenen Eichenspecies.

In dem Artikel »Gerbsäuren«, Bd. III, sind viele Pflanzen an-

geführt, welche Gerbstoff enthalten. Jedoch nur wenige finden eine ausgedehnte Anwendung zum Gerben neben der Eichenlohe. Die gerbstoffarmen Rinden, wie genaue Versuche ergeben haben, bieten keine Vortheile, da es bisher nicht gelungen ist, damit so festes Leder zu bereiten wie mit guter Eichenlohe, und viel gröfsere Mengen von jenen erforderlich sind. Die Benutzung von Ellern- und Birkenrinde wird immer wieder vorgeschlagen, ohne dass die vergleichenden Versuche je zu ihren Gunsten sprechen. Die Rinden einer grofsen Zahl von Sträuchern und Bäumen sind verwendbar zum Gerben, meist aber bei den jetzigen Preisen der Eichenlohe wenig oder gar nicht billiger und selten gleich gut. Schmack oder Sumach, die Rinde von dem Genus *Rhus* angehörigen Sträuchern, ist für feines Leder als Gerbemittel im Gebrauch wohl vorzüglich, weil ihre Farbe sehr hell ist und sie sich daher zum Färben besser eignen; der allgemeineren Anwendung widersetzt sich jedoch der Preis. Catechu, namentlich mit Lohe zugleich angewandt, ist brauchbar, aber es scheint nicht zu bezweifeln, dass man auch durch Catechu weder so festes, noch so gleichmäfsiges Leder, wie mit Eichenlohe, erzeugen kann. Die besten Resultate haben Versuche mit Divi-divi, gemengt mit Eichenlohe, gegeben; allein angewendet konnten zwar im Aussehen sehr schöne, aber nur viel rascher Wasser anziehende und darin aufquellende Leder erhalten werden. Das Divi-divi ist die zerdrückte Schote von *Caesalpinia Coriaria*, eines in Südamerika und in Jamaica wachsenden strauchartigen Baumes, deren äufsere Rinde stark gerbstoffhaltig ist. Dieser Gerbstoff verhält sich bei der trockenen Destillation anders, als der aus Galläpfeln gewonnene, liefert keine Pyrogallussäure und scheint daher von dem der Galläpfel wesentlich verschieden zu seyn. Der Gehalt des Divi-divi an Gerbstoff ist aber ungefähr $5\frac{1}{2}$ mal so grofs als der von guter Eichenlohe. Dem Gewichte nach scheint aber das Leder davon etwas weniger als vom Eichengerbstoff aufzunehmen.

In 100 Thln. folgender Pflanzenstoffe soll enthalten seyn:

	Extractivstoff.	Gerbstoff.
Innere weifse Rinde alter Eichen	22,5	15,0
» » » junger Eichen	23,0	16,0
» » » der Leicester Weide . .	24,3	16,5
Mittlere gefärbte Rinde von Eichen	9,0	4,0
» » » » Leicester Weide .	7,0	3,3
Ganze Eichenrinde im Frühjahr geschält . .	12,0	6,0
» » » » Herbst geschält . . .	—	4,3
Leicester Weide	14,7	6,7
Ulmenrinde	—	2,7
Weidenrinde	—	2,3
Espenrinde (Zitterpappel)	—	3,3
Buchenrinde	—	2,0
Rosskastanie	—	1,7
Birkenrinde	—	1,7
Haselrinde	—	3,0
Schwarzdornrinde	—	3,3
Lärchenbaum	—	1,7
Eichenbuschholz	—	6,6
Sumach	34,5	16,0
Catechu von Bengalen	—	48,0

	Extractivstoff.	Gerbstoff.
Catechu von Bombay	—	54,0
Galläpfel	—	26,0
Knoppern	—	24,0

Die Knoppern werden häufig als Zusatz zu Eichenlohe benutzt, sie färben aber etwas dunkel; für helle Leder von schöner Farbe werden die gemahlenen Zweige des Gerber- und Perrückensumachs, bisweilen auch mit Zusatz von Galläpfeln verwendet. Auch Weidenrinde liefert sehr schön hellfarbige Leder.

Aller Gerbstoff erleidet durch Oxydation an der Luft eine Veränderung, wodurch er in eine braune, in Wasser unlösliche Substanz übergeht, die sich mit der Haut nicht mehr zu vereinigen vermag. Der Gerbstoff verschwindet also aus der Flüssigkeit, wenn diese sehr lange mit der Luft in Berührung bleibt, besonders wenn sie warm ist. Bei dem Ausziehen gerbstoffhaltiger Substanzen in der Wärme ist daher darauf zu sehen, dass sie wenig möglichst mit der Luft in Berührung kommen.

Die Sättigung der Hautfaser mit Gerbstoff wird auf zweierlei Weisen bewirkt, entweder indem man die Häute abwechselnd mit Lohe schichtet, was das Einsetzen genannt wird, oder indem man sie zuerst in verdünnte, dann in concentrirtere Lösungen eintaucht.

Das Einsetzen der, wie oben beschrieben, geschwellten und gebeizten Blöfsen findet heut zu Tage meistens nur noch bei den starken Wildhäuten statt. Man besitzt dazu in den Boden versenkte wasserdichte Kasten von Eichenholz von 6—7 Fufs Weite und gleicher Tiefe, belegt den Boden derselben einige Zoll dick mit gebrauchter Lohe, giebt 1 Zoll hoch frische Lohe darauf, breitet darüber die Haut mit der Narbenseite nach unten aus, streut wieder 1 Zoll dick Lohe darauf, dann eine zweite Haut, und schichtet in dieser Weise die Kasten voll. Auf die dicksten Stellen der Häute legt man auch am dicksten Lohe auf, füllt alle leer bleibenden Ecken mit alter Lohe, bedeckt etwa einen Fufs hoch mit derselben und dann mit einem gut schliefsenden Deckel, nachdem man so viel Wasser eingepumpt hat, dass es etwas über der obersten Haut steht. Der Satz bleibt nun etwa 8—10 Wochen unberührt stehen, wenn man Eichenlohe angewandt hat; waren Knoppern beigemengt, so vollendet sich die Aufnahme des Gerbstoffs schneller. Noch ehe aller Gerbstoff der Flüssigkeit entzogen ist und ehe sich in derselben zu viel Essigsäure gebildet hat, müssen die Häute herausgenommen und in einem zweiten Kasten mit frischer Lohe so geschichtet werden, dass die früher oben liegenden nach unten kommen. Man wendet hierbei etwa ein Drittel weniger Lohe an und presst die Häute zusammen durch Auflegen von Steinen auf den Deckel, wodurch der Ueberschuss von Wasser und der Luftzutritt vermieden wird. Dies kann erst jetzt geschehen, weil in die frischen Blöfsen die Lohe sich zu stark einpressen und die Lösung so concentrirt seyn würde, dass sie die Hautoberfläche gleich sättigen, dadurch für das Eindringen des Gerbstoffs in die Mitte der Haut ein Hinderniss schaffen und ein nur äufserlich gaares Leder liefern würde. In dem zweiten Satze bleiben die Häute 3—4 Monate, dann kommen sie 4—5 Monate lang in einen ähnlichen, noch weniger Lohe enthaltenden dritten Satz, und bei sehr starken Häuten muss bisweilen ein vierter und fünfter Satz gemacht werden, so dass sie bis zu

2 Jahren und darüber in der Lohgrube behandelt werden. Je dünner das Leder, desto rascher findet das Ausgerben statt, weſshalb für Kuhhäute schon eine einjährige Behandlung genügt, für Kalbshäute 4 bis 6 Monate. Bei dem ersten Satze ist es vornehmlich wichtig, die Häute nicht zu lange darin verweilen zu lassen. Sie entziehen hier im aufgeweichten Zustande rasch der Lohe den Gerbstoff, worauf die Gährung leicht dem Leder schadet und die sich bildende Essigsäure die Hautfaser, welche noch nicht völlig gegerbt ist, löst, wodurch aber das Leder nicht allein locker und wollig, sondern auch brüchig wird, da die Fasern gelitten haben und theilweise zu Leim geworden sind, der mit der Gerbsäure eine nach dem Trocknen spröde Verbindung darstellt. In den späteren Sätzen hat man hiervon wenig zu fürchten.

Die Gaare des Leders erkennt man, wenn sich bei dem Durchschneiden eine gleichförmige, von fleischigen oder hornartigen Streifen freie Schnittfläche zeigt.

Die zweite Behandlungsart der geschwellten und gebeizten Blöſsen findet in Auszügen von Lohe viel rascher als bei dem Einsetzen statt, und wird deshalb die Schnellgerberei genannt. Die zu diesem Zweck gegebenen und üblichen Verfahrungsweisen sind sehr verschieden; im Wesentlichen kommen sie darin überein, dass namentlich auf sehr gutes gleichmäſsiges Schwellen der Häute gesehen werden muss, damit die Lösungen leicht eindringen können, dass mit sehr verdünnten Lösungen begonnen wird, damit keine oberflächliche Gerbung die spätere Einwirkung auf den inneren Hapttheil erschwere, dass man oft umrührt, damit stets frische Flüssigkeit mit den Häuten in Berührung kommt, und dass man durch Herausnehmen und Abtropfenlassen der bereits theilweise erschöpften Flüssigkeiten, durch Auspressen oder durch Walken das Eindringen neuer Flüssigkeit beschleunigt, und dadurch viel Zeit gewinnt im Vergleich mit der sonst nur auf dem Wege der Endosmose stattfindenden Durchdringung der Haut mit Gerbstoff. Das Schwellen der Häute mit Schwefelsäure, welche mit ihrem 2000fachen Gewicht Wasser verdünnt ist, scheint trotz aller Vorsichtsmaaſsregeln dennoch schädlich zu seyn, und sowohl in England wie in Amerika ganz auſser Gebrauch zu kommen.

Man schichtet Lohe in ein hohes, mit doppeltem Boden versehenes Fass, auf welchem noch eine hohe Röhre angebracht seyn kann, in welche man, nachdem der von der Lohe nicht eingenommene Raum des Fasses mit Wasser ausgefüllt und das Fass luftdicht verschlossen worden ist, ebenfalls Wasser gieſst, um den Druck zu vermehren. Nach 12 Stunden zieht man die Flüssigkeit ab, welche eine sehr concentrirte Gerbstofflösung ist, und füllt das Fass noch vier mal mit frischem Wasser, welches man abzieht, nachdem es einige Stunden darauf gestanden hat. Die Häute werden in den letzten Auszug eingelegt, nachdem sie bereits vorher einen Tag über in demselben schwachen Auszug, der bei einer früheren Operation schon benutzt war, häufig umgerührt, herausgenommen, abtropfen gelassen und wieder eingelegt worden sind. Dies nennt man das Aufschlagen, die verschiedenen Lösungen aber Farben. Die Farben werden in Bottiche gegeben, die man durch Dampf fortwährend auf etwa 25° C. erhält, wodurch die Wirkung sehr beschleunigt wird; noch höhere Temperatur veranlasst ein Brüchigwerden des Leders. In der ersten Farbe verweilen die Leder 8 Stunden, in der zweiten 16, in der dritten 24 Stunden, in der vierten stärkeren 48 Stunden, unter öfterem Aufschlagen

und Umrühren in der fünften stärksten, bis sie völlig ausgegerbt sind. Um das Leder dichter zu machen, pflegt man sie dann oft noch mit Lohe nach dem alten Verfahren einzusetzen und einige Wochen stehen zu lassen. Kalbsfelle werden auf diese Weise schon in 8 Tagen leicht gaar. Mit stärkeren Fellen muss man langsamer verfahren, sie nicht aus einer Farbe in die andere bringen, ehe diese nicht ganz durchgedrungen hat, das Aufschlagen oft wiederholen u. s. w. Uebrigens lässt sich auch bei diesen die Operation in 4—5 Wochen vollenden, namentlich wenn man sie dann noch einige Wochen in Lohe einsetzt, die man mit einem concentrirten Lohauszug begiefst.

Um diese Wirkungsweise noch mehr zu beschleunigen, hat man verschiedene Wege, jedoch ohne grofsen Erfolg, versucht. Man hat zwei Häute zwischen drei Rahmen so eingespannt, dass flache, dadurch dicht schliefsende Behälter gebildet wurden, die man entweder mit Lohbrühe füllte und mit einem hohen Rohre verband, um, wenn dieses ebenfalls voll gegossen wurde, die Brühe unter einem bestimmten Druck von innen nach aufsen durch die Häute zu pressen. Oder man pumpte die Luft zwischen den Häuten aus, nachdem man die Rahmen in einen Lohbrühe enthaltenden Bottich eingesenkt hatte. Alle diese umständlichen Versuche haben keine genügenden Resultate gegeben, selbst nicht einmal das Walken der Häute in den Brühen hat sich bewährt, weil die Fasern dadurch zu sehr gereckt und aus einander gezogen werden, ehe sie durch das Gerben die hinreichende Festigkeit erlangt haben. Bisweilen näht man auch zwei Häute zu einem Sack zusammen und füllt diesen mit Lohe oder Lohbrühe. Dies pflegt namentlich bei den dünnen Ziegen und Schafhäuten zu geschehen, welche man zu Korduan, Marokkin und Saffian verarbeiten will. In Siebenbürgen giebt man für die Korduanbereitung in einen aus zwei Ziegenhäuten gebildeten Sack $\frac{1}{2}$ Pfund Perrückensumachpulver und füllt ihn mit warmem Wasser an; bei uns nimmt man $\frac{2}{3}$ Pfund sicilianischen Sumach oder $\frac{1}{2}$ Pfund fein gestofsene Galläpfel, näht die Häute so zusammen, dass die Narbenseite nach aufsen kommt, legt die mit Wasser gefüllten Säcke in einen Bottich mit doppeltem Boden und giefst die anfangs bald durchlaufende Brühe noch einmal in den Sack zurück; nach 24 bis 48 Stunden ist die Gerbung vollendet. Die Felle bleiben auf diese Art etwas gröfser und dünner, als wenn sie frei in einen Bottich, worin die Gerbemittel in demselben Verhältniss, mit lauem Wasser vertheilt, enthalten sind, gegeben und fleifsig gerührt werden. Man behandelt sie darauf in dem oben beschriebenen Walkfasse zweimal mit frischem Wasser.

Junge Ziegen- und Lammfelle liefern mit guter Weidenrinde oder mit Sumach und Zusatz von Kino-Gummi oder Katechu das wegen ihrer Weichheit und schönen Farbe beliebte sogen. dänische Handschuhleder. Bei den vorhergehenden und namentlich auch bei dieser Ledersorte muss fleifsiges Waschen, häufiges Ausstreichen, Behandeln in der sauren Schwellbeize oder mit etwas Essig die letzten Antheile von Kalk vor dem Gerben entfernen.

Alle gehörig ausgegerbten lohgaaren Leder müssen nun dem sogen. Zurichten unterworfen werden. Einfach ist dies für das Sohlenleder. Die aus der Grube genommenen Häute werden, durch Abkehren von Lohe gereinigt, im Schatten langsam getrocknet. Ehe dies ganz vollendet ist, legt man sie auf einen glatten Stein und lässt sie mit einem breiten Hammer schlagen, oder presst sie wohl auch nur (*cuir plaqué*).

Bisweilen schneidet man sie der Länge nach aus einander und lässt sie zwischen Walzen durchgehen.

Die Zurichtung der Fahlleder beginnt damit, dass man mit einem zweischneidigen Messer, dessen Schneiden zu einem Grat umgelegt sind, und das man, flach aufliegend, auf dem über den Falzbock ausgespannten Leder hin und her bewegt, die dickeren Stellen hinwegschabt; dies wird das Falzen genannt. Darauf wird das Leder genarbt, gekrispelt (*tirer à la paumelle*). Man hat einen länglichen, auf seiner Unterseite mit parallelen Kerben versehenen Holzklotz aus Buchsbaumholz, das Krispelholz (*paumelle* oder *pomelle*), welches der Arbeiter in einem Riemen oder an einem Handgriff fasst, und damit das auf einer Platte ausgespannt liegende, vorher angefeuchtete, an der Stelle, wo er arbeitet, zusammengefalzte Leder reibt. Die Narbe hebt sich dadurch und bekommt ein gleichartiges Aussehen, indem die auf einander liegenden Stellen sich reiben. Man wiederholt bisweilen diese Operation, zuletzt dann mit dem sogenannten Pantoffelholz, ein mit glattem Kork belegtes Krispelholz, wodurch die Leder etwas Glanz bekommen. Dies findet vorzüglich bei gefärbten Ledern Anwendung. Ein erforderliches Dünnermachen der Leder an einzelnen Stellen wird mit dem Schlichtmonde (*lunette*) ausgeführt, indem man die Felle im Schlichtrahmen ausspannt, auf der Fleischseite mit Kreide einreibt und mit dem Schlichtmesser, welches aus einer runden Scheibe besteht und in der Mitte mit einem Loch versehen ist, in welches der Arbeiter hineinfasst, die wegzunehmenden Stellen flach ausschneidet, schlichtet. Da man von diesen Ledersorten Biegsamkeit verlangt, so müssen sie alle mit Fett eingelassen werden, wozu gewöhnlich Fischthran oder ein Gemenge von Fischthran und Talg, oder am besten sogenanntes Gerberfett, Degras oder Degros verwendet wird. Letzteres ist der Thran, welcher bei der Sämisch-Gerberei benutzt und unter Zusatz von Potaschelauge aus den Fellen ausgerungen wird. Eine untersuchte Probe enthielt 80 Proc. fetter Säuren, 10 Proc. Leim und extractartige Substanzen, 2 Proc. Kalk und $^1/_2$ Proc. Potasche, aufserdem Wasser. Wo Degras nicht sehr billig zu erhalten ist, kann man nach angestellten Versuchen mit gleichem Vortheil ein Gemenge aus 1 Pfund Thranseife mit 3 Pfund reinem Thran benutzen. Besonders bei starkem Leder ist dies zu empfehlen, um die Narbe möglichst wenig brüchig zu erhalten. Das Einfetten wird immer mit den nassen Fellen vorgenommen, indem man sie gewöhnlich auf beiden Seiten mit dem Fette einreibt, entweder so wie sie aus der Grube kommen, oder nachdem sie ausgestofsen, gespalten worden sind, oder nach dem Falzen. Beim Trocknen tritt dann das Fett an die Stelle des verdunstenden Wassers und füllt die Poren aus. Die für Schuhe und Stiefel bestimmten Leder pflegt man auf der Fleischseite zu färben, indem man es mit frischer angefeuchteter Lohe abreibt und mit Eisenbrühe, der etwas Kupfervitriol zugesetzt ist, mit einem Schwamme oder Bürste bestreicht, nachher auszieht, krispelt, schlichtet, pantoffelt und nochmals mit einem Teig, aus Thran, Talg, Kienrufs, etwas gelbem Wachs, Seife und Eisenvitriol bestehend, einreibt. Diese Schwärze füllt die Poren und schützt gegen die nachtheilige Einwirkung der Stiefelwichse. Man überzieht es dann noch mit einer Mischung aus Talg und etwas aufgelöstem Tischlerleim, glättet das Leder mit einem convexen Stück glatten Glases und übergeht es mit dünnem Leimwasser.

Das braune Sattelleder wird mit besonderer Sorgfalt geglättet, in-

dem es mit einer gläsernen Walze, die durch einen beschwerten langen Baum geführt und angedrückt ist, blank gestofsen wird. Die helle beliebte Farbe wird durch Gerben mit Weidenrinde oder Sumach erzielt und der Thran zum Einfetten durch Behandeln mit Knochenkohle entfärbt. Zu den Sattelsitzen liefern nur Schweinefelle das passende Leder. In England mästet man Schweine eigens zu diesem Zweck mit der Vorsicht, sie an dem Abstofsen der Borsten u. s. w. völlig zu hindern, um auf dem Leder die Haarporen ganz gleichmäfsig vertheilt zu erhalten. Jedes Schwein wird in einem schmalen Behälter, dessen Ecken überall abgerundet, dessen Holz geglättet ist, eingesperrt und alle zwei Tage ganz gewaschen. Am Rhein pflegt man drei Schweine in einen Stall zu setzen, und sie auch nicht mit gleicher Reinlichkeit, wenngleich sorgsam zu behandeln. Dies ist ein wesentlicher Grund, weshalb das Mainzer Sattelleder, obwohl in Deutschland das schönste, doch an Gleichmäfsigkeit der Narbe dem besten englischen bedeutend nachsteht. Das Erzeugen einer künstlichen Narbe durch Pressen kann keine Waare liefern, die an Schönheit und Dauer sich mit der natürlichen messen kann.

Das ursprünglich aus Russland kommende Juften oder Juchten genannte Leder wird ungefähr wie das gewöhnliche Leder gegerbt und vorbereitet, sobald es gaar ist, auf der Fleischseite mit Birkentheer eingerieben, getrocknet, auf der Narbenseite mit Alaunwasser bestrichen, ausgereckt, nochmals mit Alaunwasser befeuchtet, und mit einer gekerbten Walze in verschiedenen Richtungen übergangen, wodurch ein bestimmtes Korn, kleine sich kreuzende Striche eingepresst werden. Hierauf bestreicht man es mehrmals mit einer etwas Potasche enthaltenden Farbebrühe aus Fernambukholz, falzt, schlichtet, krispelt und pantoffelt es, fettet die Narbenseite zuletzt noch mit etwas weifsem Thran und reibt es mit Flanell ab.

Das Korduanleder ist von dem Marokkin oder Saffian wesentlich nur durch die gröfsere Stärke der Felle und dadurch unterschieden, dass es seine natürliche Narbe behält, während diese plattirt, d. h. künstlich genarbt sind; es pflegt roth, gelb oder schwarz gefärbt zu werden. Das Rothfärben geschieht vor dem Gerben. Die in Kleienbeize geschwellten Felle werden durch eine Lösung von 1 Theil Alaun in 12—15 Theilen Wasser gezogen, ausgestrichen, auf einer Tafel ausgebreitet und 4—5 mal mit der Farbe übergangen. Diese wird erhalten für 50 Felle aus 50 Loth gestofsenen Kermes, den man mit 24 Pfund Wasser, welche 5 Loth Alaun enthalten, auskocht. In Ungarn verwendet man Dosten (*Origanum*) zum Rothfärben. Dann werden die Felle mit Sumach gegerbt, auf der Narbenseite mit Oel eingerieben, geglättet, gefalzt, gekrispelt. Der gelbe Kordian wird nach dem Gerben mit Kreuzbeeren und Alaun, der schwarze mit Blauholz und Eisenbeize gefärbt.

Was die Saffiane oder Marokkine betrifft, so werden diese ebenfalls sämmtlich nach dem Gerben gefärbt mit Ausnahme des feinen rothen, entweder indem man die gegerbten und getrockneten Leder, in Wasser aufgeweicht, durch die mit Alaun und Zinnsalz, Gelbholz, Berberizen, Krapp, Fernambuck, Blauholz etc. bereiteten lauwarmen Farbebrühen zieht, oder indem man mit der Bürste die Farben aufträgt. Die schönsten Felle werden zum Feinrothfärben ausgesucht, stark mit Weizenkleie und Hefe geschwellt, mit etwa 8 Loth Salz jedes Fell bestreut, 4—5 Tage

aufbewahrt, dann ausgewaschen und ausgestrichen, und die mit der Fleischseite zusammengelegte Haut durch die Farbebrühe und die Beizen genommen. Erstere besteht aus 180 Pfund Wasser, mit denen man 1 Pfund Gelbholz, 1 Pfund Fernambuk und $1/_4$ Pfund Potasche 2 — 3 Stunden kocht, hierauf setzt man 2 Pfund Sumach zu, trennt die Flüssigkeit von den rückständigen Holztheilen und erhitzt jene mit $1/_4$ Pfund Flohsamen und $1 1/_2$ Pfund Florentiner Lack, setzt dann $1/_4$ Pfund rothes Schwefelarsen und $1/_2$ Pfund feine Cochenille hinzu, kocht $1/_2$ Stunde, rührt $1/_4$ Pfund Weinstein hinein und eben so viel Gummilack und kocht noch eine Stunde lang. Die Alaunbeize enthält $2 1/_3$ Loth Alaun und $1/_4$ Loth Weinstein nebst dem nöthigen Wasser. Die angegebenen Mengen reichen für 20 Felle hin. Man taucht sie zuerst in die Farbe, dann in die Alaunbeize, wiederholt dies noch einmal, nimmt sie zum dritten Male durch die Farbe, dann in das sogenannte Solutionbad, eine Auflösung von Zinn in sehr starker Salpetersäure in der Kälte, welche man erhält, wenn in ein Gemisch von 2 Theilen Salpetersäure von 45° und 1 Theil rauchender Säure von 30° so lange Zinn in kleinen Mengen nach und nach eingetragen wird, als es sich auflöst. Sie wird mit Wasser verdünnt angewendet. Hierauf giebt man noch ein Alaunbad, dann ein zweites Solutionbad, zuletzt vier Farbebäder, wäscht im Flusswasser, gerbt mit Sumach oder Galläpfeln, wäscht, walkt, streckt die Felle, reibt sie auf der Narbenseite mit etwas Leinöl ein, schabt die Fleischseite fein und glatt, reckt sie auf einer Marmortafel, trocknet sie völlig, feuchtet sie gleichmäfsig, aber schwach mit einem sehr verdünnten Auszug von Berberizenwurzel, behandelt sie mit einer gekerbten Walze der Länge nach, glänzt und glättet mit einer glatten Walze, dann nochmals mit der gekerbten in derselben Richtung und dann in einer dieselben kreuzenden, wodurch das Reifskorn oder die künstliche Narbe erzeugt, das Fell plattirt wird. Dieselbe Appretur erfahren die im Troge oder mit der Bürste gefärbten Saffiane.

Bisweilen bedruckt man auch die Saffiane entweder mit Tafelfarben, Niederschlägen von Farbstoffen, mit Zinnchlorid, oder, indem man zuerst die Beize, mit Alaun versetzte Zinnlösung mit Gummi verdickt, durch Formen wie in der Kattundruckerei aufsetzt und dann die Felle im Troge durch die Farbeflotten durchnimmt.

II. Alaun- oder weifs-gaares Leder.

Diese Methode des Gerbens wird vorzüglich bei Schaf-, Ziegen- und Kalbfellen angewendet, jedoch werden auch Kuh- und Rosshäute auf diese Weise zugerichtet. Die Weifsgerberei (*Mégisserie*, *Tawing*) bedient sich des Alauns und des Kochsalzes, um die Häute zu conserviren. Die Felle werden gewässert, geschabt, gekalkt, wie in der Lohgerberei; die erhaltenen Blöfsen (*cuirets*) werden im Kalkäscher getrieben, um sie zu lockern und das Fett zu binden. Aus dem Kalkäscher genommen, werden sie verglichen, d. h. die unbrauchbaren Enden, Ohren, Brustzipfel, Schwanz u. s. w., abgeschnitten und für die Leimsiederei verwendet. Die Felle werden dann mehrmals in Wasser geweicht und mit dem Streichmesser ausgestrichen und nun mit Wasser gewalkt; hierauf in einer schon gebrauchten alten, dann in einer frischen Kleienbeize geschwellt, worin sie sich nach etwa 24 Stunden heben, d. h. an die Oberfläche steigen (*lever*). Sie werden öfters niedergestofsen. Nach 2 — 3 Tagen sind sie genügend geschwellt und werden nun auf

einer Stange, der Windstange, fest zusammengewunden, um die Schwellbeize auszupressen. Die Alaunbeize oder Brühe (*étoffe*), durch welche sie jetzt gezogen und in welcher sie etwa 1 Stunde liegen gelassen werden, enthält auf 6 Thle. Alaun etwa 1 Thl. Kochsalz. Nach dem Herausnehmen schichtet man sie auf einander, ohne sie auszuringen, lässt sie 2—3 Tage so liegen, wodurch sie die Gaare bekommen, ringt sie dann aus und trocknet sie langsam, auf Latten aufgehängt. Man feuchtet sie wieder gleichmäfsig an und reckt sie über ein halbrundes Eisen, die Stolle (*palisson*), wodurch die Falten ausgestrichen werden. Bisweilen reibt man die Narbe mit Bimsstein oder Sand und überstreicht dieselbe dann mit einem Gemenge von Kreide, oder Kreide und Ocker, oder Rufs.

Die ungarische Weifsgerberei (*hongroyage*) unterscheidet sich blofs dadurch von der vorhergehenden, dass die Haare nur mit einem scharfen Putzmesser abgeschoren werden, ohne dem Schwitzen oder Kalken unterworfen zu seyn. Dann werden die Häute, gewöhnlich Ross- oder Kuhhäute, für ordinäres Riemenwerk bestimmt, in einer warmen Alaun und Kochsalz haltenden Lösung gewalkt, bis sie überall davon durchdrungen sind. Nachdem dies ein-, auch zweimal wiederholt ist, werden sie gereckt. Gewöhnlich erhalten sie kein Fett, nach französischer Art aber brennt man sie mit Talg auf der Fleischseite ein; man erwärmt sie zu diesem Zwecke in einer geheizten Kammer, und bestreicht sie auf der Fleischseite im völlig trockenen Zustand mit stark erwärmtem Talg, darauf ziehen zwei Arbeiter sie über einem Kohlenfeuer etwa 1 Minute lang hin und her (*flamber les cuirs*), um den Talg besser einziehen zu lassen, dann werden sie an der Luft abgekühlt.

Das weifsgaare Handschuhleder, auch französiches, Brüssler oder Erlanger Leder genannt, erhält nur eine weitere Behandlung, wie das gewöhnliche weifsgaare Leder, indem man die Blöfsen von Lämmern und Ziegen, nachdem sie aus der Alaunbrühe kommen, noch in einen Gerbbrei bringt (*mettre en pate*). Dieser besteht für ungefähr 100 Felle aus 9 Pfund feinstem Weizenmehl, 50 Eidottern, $2^1/_2$ Pfund Alaun, 1 Pfund Kochsalz, die man mit 15 Pfund Wasser zu einem flüssigen Brei anrührt. Statt der Eidotter wird bisweilen, theilweise oder ganz, feines Olivenöl angewendet, und die gebrauchte Alaunbeize an Stelle der Salze und des Wassers genommen. Die Felle werden darin einige Zeit getreten und gewalkt, und können einige Tage darin bleiben, wenn die Witterung nicht zu warm ist. Dann werden sie durch einfaches Ausziehen gereckt, an der Luft, so schnell es geht, getrocknet, gelinde angefeuchtet, dutzendweise zwischen Leinwand gelegt, getreten, um sie zu erweichen und dann einzeln der Länge und Quere nach auf der Fleischseite bis zu genügendem Ausrecken über das Stelleisen gezogen, darauf getrocknet und nochmals gestollt, wodurch das letzte anhängende Mehl entfernt und die erforderliche Geschmeidigkeit gegeben wird. Die Narbenseite nach aufsen gekehrt, wird dieses Leder zu den sogenannten glasirten Handschuhen verwendet, denen man durch Glätten, auch wohl Ueberstreichen mit verdünntem Eiweifs oder Seife und Schmalz, Glanz giebt.

Das Färben dieser Leder pflegt auf der Narbenseite zu geschehen, und zwar jetzt gewöhnlich nach dem englischen Verfahren der Fix-Färberei. Hierzu werden die Felle in warmem Wasser geweicht, bis sie keine weifsen Stellen mehr zeigen, dann das Wasser abgegossen, ohne die Felle auszudrücken. Man verdünnt nun für jedes Fell einen

Eidotter mit etwas Wasser, giefst diese Mischung darauf, tritt die Felle mit den Füfsen, bis die Eier eingesogen sind, spült dann jedes einzelne Fell in frischem Wasser, und breitet das Fell auf eine Tafel oder Brett von Lindenholz, das man von Zeit zu Zeit mit etwas Leinsamenabsud nach dem Reinigen bestreicht, mit einem aus Horn gefertigten Streicher oder Aussetzer so aus, dass es keine Falten zeigt und sich fest anlegt. Hierauf giebt man für die dunkeln Farben einen starken Grund aus 1 Thl. Potasche in 15 Thln. Wasser gelöst. Für helle Farbe setzt man doppelt so viel Wasser zu. Man streicht abermals aus und überfährt noch einmal rasch mit derselben Lösung. Dadurch wird der im Fell gebundene Alaun zerlegt und das Durchschlagen der Farbe verhindert. Mit einer anderen weichen Bürste trägt man nun unmittelbar die Farbe auf, die blofs aus einer Farbholzabkochung besteht und dreimal aufgestrichen wird, wobei man das Fell zwischen jedem Färben mit Wasser übergiefst und so lange ausstreicht, bis das Wasser farblos abläuft. Für dunkle Farben, die mit Eisenzusatz gegeben werden, trägt man vor dem zweiten Farbanstrich eine Lösung von 1 Thl. Eisenvitriol in 40 Thln. Wasser schnell und gleichmäfsig auf, lässt etwas einziehen und wäscht und streift dann aus, wie nach dem Färben.

Die auf den Brettern getrockneten gefärbten Felle werden mit Wasser und einer Bürste abgewaschen und gestollt, dann wieder getrocknet und geglänzt; indem man sie mit einer starken Lösung von weifser Seife, in die einige Eidotter eingerührt worden sind, oder mit einer Flüssigkeit, aus $1/2$ Pfund weifser Seife und $1/8$ Pfund Soda mit einer hinreichenden Menge einer Abkochung von $1/4$ Pfund Leinsamen und $1/8$ Pfund Schweineschmalz bestehend, bestreicht. Hierauf reibt man sie mit einem wollenen Tuche ab und stollt sie noch einmal.

Die frühere sogenannte Grenobler Färberei kannte die Anwendung der Potaschenlösung nicht, war übrigens sonst der vorher beschriebenen ähnlich.

Die Wirkung der Alaunbrühe, ihre Fähigkeit als Gerbemittel zu dienen, beruht offenbar auf der Umwandlung der schwefelsauren Thonerde in salzsaure und der Vereinigung dieser mit der Hautsubstanz, in ähnlicher Weise, wie dieses Salz sich mit Farbstoffen vereinigt und sie unveränderlicher als im freien Zustande macht.

III. Das sämischgaare oder Wasch-Leder.

Die Felle von Hirschen oder von Rehen, aber auch die von Schafen, Ziegen, selbst schwache Kuhhäute werden von den Weifsgerbern (*chamoisseur*) auf eine Weise behandelt, dass sich die Fasern der eigentlichen Haut mit Fett verbinden, wodurch ein sehr weiches, zart anzufühlendes, waschbares Leder entsteht.

Die Vorarbeiten sind dieselben wie in der Weifsgerberei; von den aus dem Kalkäscher kommenden Fellen wird auf dem Schabebaume die Narbe abgestofsen (*effleurage*), dann kommen die Blöfsen nochmals in den Kalkäscher, werden darauf geschabt und ausgestrichen, dann in ein saures Kleienbad ein bis zwei Tage eingelegt, ausgerungen, auf Tischen ausgebreitet, mit Oel oder Thran bestrichen, zu Knäulen zusammengewickelt unter die Walke gebracht und 2—3 Stunden gewalkt, während dem man sie von Zeit zu Zeit herausnimmt (*donner un évent*), und von Neuem ölt und walkt, bis sie genug Fett aufgenommen haben.

Hirschfellen giebt man 12 Walken, dünneren verhältnissmäfsig weniger. Das Dutzend Bock- und Hammelfälle nimmt bei jeder Walkung etwa 1 Pfund Oel, im Ganzen 8 — 9 Pfund auf. Zusätze von Rüb- oder Leinöl zu dem Thrane sind sehr schädlich. Die genügend gewalkten Felle hängt man im Freien oder in einer geheizten Kammer einzeln auf, bis die Aufsenseite anrauscht, trocknet, oder man schlägt sie auch nur auf einander und lässt sie ruhen, bis die Temperatur durch Oxydation des Oels zu steigen beginnt, schlägt sie aber schnell um, wenn die Wärme zu bedeutend wird.

Hierauf werden sie, auf der Narbenseite mit dem Schlichtmonde völlig gereinigt, in eine lauwarme Potaschenlösung von 2^0 gelegt, bis sie gehörig durchdrungen sind, dann ausgerungen und diese Operation drei- bis viermal wiederholt, bis sie genügend entfettet sind, wobei etwa die Hälfte des aufgenommenen Oeles entzogen wird. Die ablaufende weifse seifenartige Brühe heifst Weifsbrühe, das beim ruhigen Stehen sich Abscheidende heifst Gerberfett (*Dégras*, s. lohgaares Leder, Zurichtung des Fahlleders). Die entfetteten Felle werden ausgerungen, getrocknet, gestollt. Diese Leder sind gelb, man kann sie aber durch Auslegen im feuchten Zustande an die Sonne bleichen. Für feine Arbeiten werden die Leder noch mit Bimsstein abgerieben und zuletzt mit Kreide oder Schüttgelb und etwas Ocker vermittelst einer Bürste eingerieben. Das Färben geschieht wie bei dem weifsgaaren Leder, indem man das Fell entweder durch ähnliche Farbebrühen zieht oder diese mit Bürste aufträgt.

Sämischgaares Leder, dessen Narbe nicht abgestofsen worden, wird rauchschwarzes oder Rauchleder genannt. Das sogenannte gedrehte Leder ist auch sämischgaares Leder, und wird erhalten, indem man starke Häute, die durch heifses Wasser enthaart worden sind, in lange schmale Riemen schneidet und zu einem Riemen ohne Ende zusammennäht, diesen aufhängt, unten stark belastet, mit Fett tränkt, stark zusammendreht, sich wieder aufdrehen lässt, von Neuem ölt und dreht, bis er hinreichend Oel gebunden hat, wozu die bei dieser Operation sich entwickelnde Wärme sehr behülflich ist. Das Leder wird im Norden wegen seiner Zähigkeit sehr geschätzt.

Das sogenannte Spalten des Leders besteht in einem Wegnehmen einer beliebigen Schicht des Leders auf der Fleischseite, wodurch ein Leder von ganz gleichmäfsiger Dicke gewonnen wird, welches die Narbe noch besitzt, und ein zweites, meist fast werthloses, ungleichmäfsiges, wenig festes abfällt. Dies geschieht, indem das Leder zwischen einem Messer und einer Platte hindurchgezogen wird, denen ein beliebiger Abstand von einander gegeben werden kann. Die genauere Beschreibung der Maschine würde hier zu weit führen.

IV. Pergament.

Zur Bereitung von Pergament (*parchemin*, *parchment*), welches eigentlich nichts weiter, als völlig gereinigte und getrocknete Haut ist, benutzt man am besten Kalbsfelle, aber auch Schaf- und Hammelfelle, für Zwecke, wo eine gröfsere Festigkeit erfordert wird, finden Esels- und Schweinshäute Verwendung. Die Vorbereitungsarbeiten sind ganz dieselben wie beim weifsgaaren Leder. Die enthaarten und geschabten Blöfsen werden längere Zeit, einige Wochen, mit Kalkwasser geschwellt, dann öfter gespült und ausgestrichen, zuletzt in Rahmen mit Bindfaden

fest aufgespannt, auf der Fleischseite mit Kreide oder zerfallenem Kalke bestreut und mit einem ebenen Bimssteine abgerieben, auf der Narbe nur mit dem Bimssteine geschliffen. Häufig wendet man vor dem Bimsstein noch ein wenig gekrümmtes Messer mit umgelegter Schneide an, mit dem man auf der Fleischseite alles Ueberflüssige abschabt, auf der Narbenseite aber nur aufdrückt, ohne zu schaben, um sie zu glätten, ohne sie zu verletzen, was stets gelingt, wenn man die umgelegte Schneide nicht vorwärts schiebt, sondern zurückzieht. Das mit Kreide eingeriebene Fell lässt man im Schatten, vor Regen geschützt, trocknen und reibt dann die Kreide mit einem Hammelfell ab.

Pergament zum Schreiben wird nochmals angefeuchtet und gespannt, die Narbe mit dem Messer mit umgelegter Schneide dünn abgenommen (*raturer*) und mit Bimsstein geschliffen (*poncer*). Für Schreibtafeln, auf denen die Schrift von Bleifeder auswischbar seyn soll, wird das Pergament entweder mit einem Pulver, aus 6 Thln. Bleiweifs, 2 Thln. Gyps und $1\frac{1}{2}$ Thl. Kalkpulver bestehend, überzogen, welches man mit Leimwasser aufträgt — solche Tafeln sind aber nur mit Fett reinzuwischen, da sich die Farbe in Wasser lösen würde — oder sie erhalten einen Anstrich von Bleiweifs oder von Bleiweifs, Schüttgelb und Ocher, die mit Leinölfirniss angerieben sind. Bisweilen macht man auch den Anstrich zuerst nur mit Leimfarbe und tränkt dann mit Leinölfirniss. Gewöhnlich giebt man drei Anstriche und schleift dann mit gepulvertem Bimsstein und einem Filzlappen.

Als Rechentafeln, zum Ersatz des Schiefersteins, überzieht man Pergament mit Schieferpulver, dem man $\frac{1}{8}$ Kienrufs zugemengt und das man mit Leimwasser angerührt hat. Den mehrmals wiederholten Anstrich schleift man mit Bimsstein und giebt dann einen Anstrich von Galläpfelabkochung, wodurch der Leim in Wasser unlöslich wird. Als Unterlage für diese Anstriche wird häufig, statt Pergament, Papier oder Dünnpappe gewählt. Das Färben des Pergaments ist eben so leicht wie das des weifsgaaren Leders, und geschieht auf ähnliche Weise.

Noch zu erwähnen ist der astrachanische Chagrin, den die Tartaren aus dem Rückenstück der Pferde- und Eselshäute verfertigen. Sie benutzen dazu nur das Stück der Haut, welches etwa eine Elle vom Schwanze nach dem Halse zu und $1\frac{1}{2}$ Elle in die Quere über die Schenkel reicht, weichen dies, enthaaren und entfleischen es, so dass nur die eigentliche Faserhaut mit dem Ansehen einer aufgeweichten Blase zurückbleibt, spannen es in einem Rahmen aus, streuen auf die Narbenseite den Samen einer Art Melde (*Chenopodium album*), den sie Alabuta nennen, legen einen Filz darauf und treten die Samen mit den Füfsen ein. So lässt man trocknen, schüttelt die Samen ab, schabt mit einem Messer alle die Theile der Haut weg, welche nicht von den Samenkörnern niedergedrückt worden sind, und weicht die Haut wieder in Wasser, wodurch die niedergedrückten, nicht weggeschabten Stellen aufquellen, hervortreten und das eigentliche Korn des Chagrins bilden. Nach zwei Tagen wird die Haut in warme concentrirte kohlensaure Natronlauge gebracht, dann in Haufen geschlagen, eine Zeit liegen gelassen und zuletzt in Salzlauge gelegt. Hierauf pflegt man sie meist grün zu färben.

Der sogenannte Fischhautchagrin wird durch Abschleifen der stacheligen Häute von Hayfischen in ähnlicher Weise gewonnen.

Was die Zubereitung der Haut bei Pelzwaaren, sogenanntem Rauchwerk, betrifft, so ist dies nur eine Abänderung der Weifs-

gerberei mit Rücksicht auf Erhaltung der Haare. Man wäscht die Fleischseite mit Seifenwasser und reinem Wasser, ölt sie ein, legt, die Fleischseiten von je zwei Fellen gegen einander gekehrt, dieselben in die Trampeltonne oder in eine Walke und walkt das Fett ein, bestreicht die Fleischseite mit einem Brei aus Schrot oder Kleie mit etwas Sauerteig oder Bierhefe, wohl auch nur mit durch Theerwasser sehr verdünnter Schwefelsäure, und zieht sie dann über einem auf der Gerbebank befestigten halbrunden Messer hin und her. Dies wird Streicheisen genannt, wenn es scharf, Pöckeleisen, wenn es stumpf ist. Die gereinigten aufgeschwellten Felle werden nun mehrmals mit einer lauwarmen Lösung von Alaun und Kochsalz bestrichen, getrocknet, wieder befeuchtet, mit Sägespänen bestreut und in der Walke erweicht. Nach dem Trocknen werden die Felle ausgeklopft, dann auf der Haarseite mit Sägespänen, Kleie oder Heusamen bestreut, und in eine Tonne mit kupfernem Boden, die Läutertonne oder den Tretstock, gegeben, unter welcher ein schwaches Kohlenfeuer erhalten wird. Man tritt sie darin so, dass die untersten Felle allmälig nach oben rutschen. Hierdurch werden sie geläutert, von dem überflüssigen Fett befreit, indem dieses von der eingestreuten Kleie u. s. w. aufgesogen wird.

Ein anderes, aber seltener angewandtes Verfahren ist, die Felle nach genügendem Reinigen der Fleischseite auf dieser öfter mit gerbstoffhaltigen Lösungen zu bestreichen und sie dann zu ölen. Dem Oele setzen Manche Bleizucker und Zinkvitriol zu. Häute von Vögeln pflegt man mit der Federseite auf ein Brett zu nageln, die Fleischseite mit zerfallenem Kalk zu bestreuen, und erst nachdem dieser etwa einen Monat eingewirkt und durch sorgfältiges Ausklopfen entfernt worden ist, das Fell weiter zu verarbeiten. Sorgfältiges Ausklopfen, Waschen und Kämmen vollendet die Zubereitung des Pelzwerkes, wenn keine Färbung erforderlich erscheint. Die Methoden der Färbung der Haare können hier nicht weiter erörtert werden. Man färbt sie entweder durch Eintauchen in Beizen und nachher in Farbebrühen, weit schöner und dem natürlichen Pelzwerk ähnlicher aber durch das Blenden, indem man die Beizen sowohl, welche das Haar zur Aufnahme der Farbstoffe geeignet machen, wie die Farbstoffe selbst mit einer Bürste aufstreicht und so nur die Spitzen der Haare färbt. Bisweilen wird das dunkler Färben auch nur durch Anräuchern erzielt. *V.*

Ledumcampher — **Porst- oder Porchcampher.** Wenn man *Ledum palustre* mit Wasser destillirt, so geht anfangs mehr flüssiges ätherisches Oel, dann mehr Stearopten mit dem Wasser über, so dass man aus 10 Pfd. frischem Ledum etwa $1\frac{1}{2}$ Loth eines halb erstarrten Oeles erhält, von dem man durch Pressen zwischen Löschpapier $\frac{1}{3}$ flüssiges, farbloses, riechendes Oel abpressen kann. Den weifsen Rückstand spült man mit kaltem Alkohol ab und löst ihn in siedendem, woraus er in glänzenden, weifsen, nadelförmigen Prismen anschiefst, die keinen Geruch besitzen, sich in Aether leicht, sehr wenig in Wasser, etwas mehr in Salzsäure und noch mehr in Essigsäure lösen. Kalilauge nimmt nicht mehr als Wasser davon auf (Grafsmann). *V.*

Legalsäure soll, nach Büchner, durch öfteres Umsublimiren der Gallussäure erhalten werden. Sie färbt die Eisensalze nicht mehr dunkelblau, ist also keine Pyrogallussäure. Näheres ist darüber nicht bekannt. *Wp.*

Legirung, *Alliage*, *Alloys of metalls*, werden die Verbindungen der Metalle unter einander genannt, gleichgültig, ob sie in bestimmten, den Aequivalenten entsprechenden Verhältnissen vereinigt, oder ob sie nur in unbestimmten Verhältnissen innig gemischt sind. Nur die Verbindungen des Quecksilbers mit den übrigen Metallen werden nicht mit diesem Namen, sondern als Amalgame bezeichnet.

Es scheint, dass die meisten Metalle Verbindungen in bestimmten Proportionen mit einander einzugehen vermögen, aber bei vielen Legirungen ist es bisher nicht geglückt, die chemische Verbindung von dem einen oder anderen überschüssig zugesetzten Metalle zu trennen. Bei vielen derselben jedoch gelingt dies, im Fall sie nämlich bei der Mischung in bestimmten Verhältnissen eine starke Neigung zu krystallisiren besitzen, dadurch dass man eine gröfsere Menge der Mischung schmilzt, dieselbe langsam abkühlen und theilweise erstarren lässt, und dann den bei niedrigerer Temperatur noch flüssigen Rest abgiefst. So verhalten sich zum Beispiel Mischungen aus Kupfer und Zinn, oder Kupfer und Zink [1]).

Rudberg fand, dass wenn man Zinn und Blei zusammenschmilzt, beim Abkühlen ein hineingetauchtes Thermometer anfangs gleichmäfsig sinkt, dann eine Weile stationär bleibt, darauf wieder einige Zeit lang eine regelmäfsige Temperaturabnahme anzeigt und zuletzt bei 187^0 stehen bleibt, bis die ganze Masse erstarrt ist. Die Mischungsverhältnisse hatten keinen Einfluss auf den zuletzt angegebenen Temperaturgrad, wohl aber wechselte die Höhe des ersten stationären Punktes, je nachdem mehr oder weniger Blei zugesetzt worden war. Hieraus lässt sich schliefsen, dass die zuletzt erstarrende, leichter schmelzbare Legirung beide Metalle stets in denselben Verhältnissen enthält; Rudberg hat gezeigt, dass sie aus 1 Aeq. Blei, verbunden mit 3 Aeq. Zinn, besteht. Svanberg hat ein ähnliches Verhältniss bei Mischungen aus Zink, Zinn und Blei nachgewiesen, deren letzter Erstarrungspunkt bei 168^0 liegt und einer Verbindung, welche aus 1 Aeq. Zink, 2 Aeq. Blei und 9 Aeq. Zinn besteht, angehört. Berzelius betrachtet die Zusammensetzung dieser Legirung der Formel $ZnSn_3 + 2PbSn_3$ entsprechend, wonach das Zink die Rolle des Radicals der Basis, das Blei die des Radicals der Säure und das Zinn die Rolle des Metalloides übernähme.

Bei Metallen, welche ein sehr verschiedenes specif. Gewicht haben, zeigt sich, wenn man sie zusammenschmilzt, oft der Uebelstand, dass das schwerere sich unten absetzt und daher eine einigermaafsen genügende Mischung nur durch sehr anhaltendes Rühren erzielt wird. Silber und Gold können nicht in gröfseren Massen ausgegossen werden, ohne dass der untere Theil des Gussstückes reicher an Gold wird. Beim Giefsen von Kanonen aus einer Kupfer- und Zinnmischung (s. Geschützmetall Bd. III S. 457) bildet sich leicht eine kupferreichere rothe und eine zinnreichere blasse Legirung; letztere sondert sich am öftesten dort aus, wo die geschmolzene Mischung mit den kalten Formwänden in Berührung kommt, und bildet die sogenannten Zinnflecke. Man hat gefunden, dass mehrmals umgeschmolzene Legirungen diesen Uebelständen weniger ausgesetzt sind, und besser gemischt bleiben.

In England ist ein Verfahren üblich, um aus silberarmem Blei das Silber noch mit Vortheil zu gewinnen, welches darauf beruht, dass man

[1]) Annalen der Chemie, Bd. LXVIII. S. 291.

die Legirung lange Zeit bei einer bestimmten, eben zu ihrer Schmelzung hinreichenden Temperatur erhält. Es bildet sich eine an Silber reichere Legirung, welche krystallisirt und mit einem Schaumlöffel aus dem fast silberfrei gewordenen geschmolzenen Blei ausgeschöpft werden kann. Fast noch interessanter ist die Bestätigung der Ansicht, dass in Legirungen sich die Metalle immer in bestimmten Proportionen-Verhältnisse zu mehreren chemischen Verbindungen vereinigen, und dass nur diese mit einander gemengt bleiben. Leichtflüssige Legirungen aus Wismuth, Zinn und Blei wurden als Sicherheitsplatten auf Dampfkessel gesetzt, und die Temperatur durch allmälige Vermehrung des Dampfdruckes sehr langsam bis nahe an den Schmelzpunkt gesteigert. Man beobachtete alsdann, dass aus den Platten eine leichtflüssige Legirung von stets gleichbleibender Zusammensetzung hervorgetrieben wurde, während der Rest der Legirung noch fest blieb, auf dieselbe Weise wie der Dampfdruck das Oel aus einem frischen Kitt hervorzudrängen pflegt.

Die stark elektronegativen Metalle vereinigen sich leicht in bestimmten Verhältnissen mit den elektropositiveren zu Verbindungen, welche den Schwefel- und Phosphormetallen ähnlich sind, und deren Namen auf ähnliche Weise gebildet werden. Man bezeichnet sie als Arsen-, Antimon- und Tellurmetalle. Die Mischungsverhältnisse in diesen Legirungen sind häufig der Art, dass, wenn man sie oxydirt, daraus geradeauf arsen-, antimon- und tellursaure Salze entstehen. Auf künstlichem Wege lassen sie sich daher oft auch durch Reduction der metallsauren Salze darstellen. Diese Metallverbindungen, nebst denen von Gold mit Silber und von Silber mit Blei, sind die am häufigsten auch in der Natur vorkommenden.

Die Farbe der Metalllegirungen ist verschieden je nach dem Verhältniss der Mischungsbestandtheile; ihre Härte ist meist gröfser als die der einzelnen Metalle, sie schmelzen bei niedrigerer Temperatur, als man dem Schmelzpunkte der einzelnen Gemengtheile nach erwarten sollte. Bei der Verbindung der Gemengtheile während des Schmelzens wird oft eine beträchtliche Menge Wärme frei. So entsteht eine sehr hohe Temperatur, wenn dünne Blättchen von Platin und Zinn zusammengeschmolzen werden. Giefst man 70 Thle. geschmolzenes Kupfer zu 30 Thle. geschmolzenem Zink, so erhöht sich die Temperatur so stark, dass ein Theil der Mischung umhergeschleudert wird. Das specif. Gewicht der Legirungen ist in der Regel gröfser, als das mittlere specif. Gewicht der angewandten Metalle der Rechnung nach seyn sollte, bisweilen jedoch findet auch das Umgekehrte statt. In den meisten Fällen erfolgt sonach bei der Verbindung eine Verdichtung, wie dies gewöhnlich bei der chemischen Vereinigung zweier Körper eintritt; man kann daher ohne genaue Kenntniss der Contractions-, respective Expansionsverhältnisse der Metallgemenge in den verschiedenen Verhältnissen aus dem specif. Gewichte keinen sicheren Schluss auf die relativen Mengen der verbundenen Metalle machen.

Legirungen, deren Dichtigkeit gröfser ist, als die mittlere Dichtigkeit der Metalle, woraus sie bestehen.	Legirungen, deren Dichtigkeit geringer ist, als die mittlere Dichtigkeit der Metalle, woraus sie bestehen.
Gold mit Zink.	Gold mit Silber.
» » Zinn.	» » Eisen.
» » Wismuth.	» » Blei.
» » Antimon.	» » Kupfer.

Legirungen, deren Dichtigkeit gröfser ist, als die mittlere Dichtigkeit der Metalle, woraus sie bestehen.	Legirungen, deren Dichtigkeit geringer ist, als die mittlere Dichtigkeit der Metalle, woraus sie bestehen.
Gold mit Kobalt.	Gold mit Iridium.
Silber mit Zink.	» » Nickel.
» » Blei.	Silber mit Kupfer [1].
» » Zinn.	Kupfer mit Blei.
» » Wismuth.	» » Platin.
» » Antimon.	Eisen mit Wismuth.
Kupfer mit Zink.	» » Zink.
» » Zinn.	» » Antimon.
» » Palladium.	» » Blei.
» » Wismuth.	Zinn mit Blei.
» » Antimon.	» » Zink.
Blei mit Wismuth.	» » Palladium.
» » Zink.	» » Antimon.
» » Antimon.	Nickel mit Arsen.
Platin mit Molybdän.	Zink mit Antimon.
Palladium mit Wismuth.	

Die Legirungen leiten die Elektricität meist schlechter als die Metalle, woraus sie zusammengesetzt sind, ähnlich verhalten sie sich gegen die Wärme. Bestehen sie aus Metallen, deren Schmelzpunkte sehr weit aus einander liegen und die keine sehr grofse Verwandtschaft zu einander haben, oder ist das leichter schmelzbare in grofsem Ueberschusse vorhanden, so kann dieses bei so niedriger Temperatur zum Schmelzen gebracht und abfliefsen gelassen, abgesaigert, werden, dass das schwerer schmelzbare, mit einem geringen Theile des zweiten verbunden, allein im festen Zustande als sogenannter Kienstock zurückbleibt.

Nicht alle Metalle gehen Legirungen mit einander ein; Silber, welches sich so leicht mit Gold, Kupfer, Blei in allen Verhältnissen legirt, verbindet sich mit Eisen nur in fast verschwindender Menge. Zink und Blei vereinigen sich auch sehr schlecht in gröfserer Menge, aber setzt man noch eine beträchtliche Menge Zinn zu, so entsteht eine gleichförmigere Legirung.

Was die physikalischen Eigenschaften, wie Härte, Sprödigkeit, Dehnbarkeit, Zähigkeit, Glanz, Farbe, Politurfähigkeit u. s. w., der Metalllegirungen betrifft, wodurch man je nach dem Bedürfniss der Technik für bestimmte Zwecke die tauglichsten Materialien erhält, so ist schon aus dem Voranstehenden zu entnehmen, dass die Mischungen der Metalle, sowohl der Art als der Menge der einzelnen Metalle nach abgeändert, bald die eine, bald die andere Eigenschaft in überwiegendem Grade besitzen und sich dadurch den Erfordernissen anpassen.

Nur die wichtigsten und verbreitetsten Legirungen sollen hier beschrieben werden, ohne deshalb eine Vollständigkeit in Bezug auf die

[1]) Karmarsch in den Mittheilungen des Gewerbe-Vereins für das Königreich Hannover 1847 hat in einer sehr interessanten und ausführlichen Abhandlung gezeigt, dass in den kupfer- und silberhaltigen Legirungen allerdings eine Ausdehnung, somit eine Verminderung des specif. Gewichtes stattfindet, dass diese jedoch so gering ist, namentlich wenn die Legirungen nachher geprägt werden, so vermindert wird, dass die specif. Gewichte eine sehr annähernde Schätzung des Feingehaltes zulassen.

bereits bekannten Zusammensetzungen und deren Eigenschaften erstreben zu wollen, da dies weit die Gränzen dieses Werkes überschreiten würde.

Zu den wichtigsten Legirungen gehören die aus Gold und Silber oder Kupfer und aus Silber und Kupfer bestehenden, welche bei allen civilisirten Völkern als Münzen benutzt werden. In früheren Zeiten führten nur diese Mischungen den Namen von Legirungen.

Gold mit Kupfer legirt zeigt eine rothgelbe, bei gröfserem Kupferzusatz fast rothe Farbe, und wird rothe Karatirung genannt, während Silber die natürliche Goldfarbe blässer, etwas grünlich macht. Diese Legirung heifst die weifse, die Kupfer und Silber haltende die gemischte Karatirung. Den Gehalt der Goldlegirungen an reinem Golde pflegt man in Deutschland nach Karat und Grän anzugeben, indem man die Zahl von Karat und Gränen Goldes nennt, welche in einer preufsischen Mark der Legirung enthalten sind. Die preufsische oder kölnische Mark ist gleich 233,855 Grammen. Sie wird als Münz- oder Probirgewicht für Gold eingetheilt in 24 Karat, jedes Karat in 12 Grän, und enthält sonach 288 Grän. Hiernach wird vollkommen reines Gold als 24karätiges, eine Goldlegirung aber, die $\frac{1}{12}$ fremde Metalle enthält, als 22karätiges Gold bezeichnet.

Das reinste zu Münzen benutzte Gold ist in Ducaten ausgeprägt. Die österreichischen enthalten nur 3 Grän Silber in der Mark Gold; sie haben daher einen Feingehalt von 23 Karat 9 Grän, die holländischen von 23 Karat 6—6,9 Grän. Die preufsischen Friedrichsd'or sind mit mehr Kupfer und Silber versetzt. Vom Jahre 1764—1821 prägte man sie mit einem Feingehalt von 261 Grän oder 21 Karat 9 Grän, seitdem von 260 Grän oder 21 Karat 8 Grän. Es wiegen daher jetzt 35 Friedrichsd'or genau eine Mark, und jede Mark reines Gold liefert $38\frac{10}{13}$ Stück Friedrichsd'or. Rechnet man dieses Goldstück zu 5 Thaler Goldwährung, so wird jede Mark reines Gold zu $193\frac{11}{13}$ Thalern Gold ausgebracht. Die sächsischen, hannöverischen, braunschweigischen, hessischen und dänischen Goldmünzen sind theilweise mit einem 1—4 Gran betragenden geringeren Feingehalte ausgeprägt. Die französischen Goldmünzen, 20 und 40 Frankenstücke, enthalten einen Zusatz von $\frac{1}{10}$ fremdem Metall, sind also bei einem Feingehalte von 259,2 Gran den unserigen fast ganz gleich im Korn. 155 Stück Napoleonsd'or wiegen 1000 Grammen. Die Engländer legiren $\frac{11}{12}$ Gold mit $\frac{1}{12}$ Kupfer für ihre Goldmünzen (Sovereigns), stellen sie also aus 22karätigem Golde dar.

In Frankreich wird gesetzlich für Goldwaaren nur 18-, 20- und 22karätiges Gold verarbeitet, in Deutschland bestehen darüber keine allgemein gültigen Bestimmungen, an vielen Orten gar keine, doch wird meistens 8-, 14- und 18karätiges verarbeitet; 14karätiges hat eine sehr schöne rothe Farbe und pflegt zu Verzierungen auf hellerem Golde verwendet zu werden. In Oesterreich wird Gold mit einem Feingehalt von 7 Karat 10 Grän, dessen specif. Gewicht = 10,279 ist, ferner von 13 Karat 1 Grän und von 18 Karat 5 Grän zu Schmucksachen verwendet.

Die Legirung des Goldes mit $\frac{1}{12}$ Kupfer ist härter als Feingold, aber noch sehr dehnbar, von 17,257 specif. Gewicht; mit $\frac{1}{7}$ Kupfer erhält man die härteste von allen Mischungen. Alle Goldlegirungen mit Kupfer und Silber sind leichter schmelzbar als reines Gold, und können daher zum Löthen desselben benutzt werden.

Die Verbindung von 4 Thln. Gold mit 1 Thl. Silber nannten die

Alten *Electrum*, sie ist von sehr blasser Farbe, und man glaubte, sie sey bei Feuerlicht glänzender als Silber.

Mit $^1/_{14}$ Platin versetzt liefert das Gold eine blassgelbe Verbindung, welche noch sehr geschmeidig ist, mit viel Platin aber wird es sehr strengflüssig, verliert seine Farbe und alle Geschmeidigkeit. Mit Palladium zusammengeschmolzen behält das Gemisch mehr die Farbe des Goldes. 2—3 Thle. Platin mit 1 Thl. Gold oder auch theilweise Silber sollen sehr strengflüssige, für Zahnärzte zur Anfertigung künstlicher Gebisse brauchbare Legirungen liefern. Auch Iridium, Rhodium und Osmium geben geschmeidige Legirungen mit Gold, wenn dieses der Menge nach überwiegt.

Sehr geringe Mengen von Antimon, Arsen und Wismuth machen das Gold sehr spröde und blass. Gold, welches nur $^1/_{900}$ Arsen oder $^1/_{1920}$ Wismuth enthält, ist nicht hämmerbar, und schon Spuren von Dämpfen dieser Metalle, wenn sie mit schmelzendem Golde zusammentreffen, reichen hin, um ihm seine Dehnbarkeit zu nehmen. Durch so kleine Mengen fremder Metalle spröde gewordenes Gold kann man am leichtesten dadurch wieder geschmeidig machen, dass man auf das unter Borax schmelzende Metall einige Stückchen Quecksilberchlorid wirft, umrührt und verdampfen lässt.

Blei macht das Gold in eben so kleiner Menge wie das Wismuth schon spröde, aber selbst $^1/_{12}$ Blei verändert die Farbe nur wenig.

Zink, Nickel, Kobalt und Mangan geben spröde blassgelbe Legirungen. 1 Thl. Messing auf 26 Thle. Gold zerstört die Dehnbarkeit des Goldes völlig. Eisen giebt selbst bei grofsem Zusatz harte, hämmerbare und prägbare Legirungen.

Von den Legirungen des Silbers sind die mit Kupfer die bei weitem wichtigsten. Sie sind härter, klingender und beinahe eben so dehnbar als reines Silber, aber nicht so weifs. Silbermünzen und silberne Geräthschaften werden fast immer aus solcher Legirung geprägt. Ihren Gehalt an Silber pflegt man nach Lothen anzugeben.

Für das Silber theilt man nämlich die Mark (welche seit der Münzconvention im Juli 1838 für alle verbündeten deutschen Staaten zu 233,855 Grm. bestimmt worden ist) in 16 Loth, das Loth in 18 Grän, und bezeichnet hiernach ein Silber, welches mit $^1/_{16}$ Kupfer legirt ist, als 15löthiges; 12 Loth Silber, mit 4 Loth Kupfer vereinigt, wird 12löthiges genannt. 16 Loth reines Silber heifst eine Mark fein oder eine feine Mark, 16 Loth legirtes Silber eine rauhe oder beschickte Mark. Der Feingehalt, welchen Münzen besitzen sollen, wird das Korn, das Gewicht, welches bei ihnen verlangt wird, das Schrot genannt. Remedium heifst die gesetzlich gestattete kleine Differenz, welche die einzelnen Stücke gleichen Werthes unter einander zeigen dürfen, ohne als ungültig bei der Fabrikation verworfen zu werden. Die Menge des Feinsilbers, welches gewisse Münzen enthalten sollen, giebt man auch häufig in der Weise an, dass man die Zahl von Stücken nennt, welche aus einer feinen Mark geprägt werden sollen. Wenn also von dem 20, 21, $24^1/_2$ Gulden- oder vom 14 Thaler-Fufse die Rede ist, so heifst dies, dass je 20, 21, $24^1/_2$ Gulden oder 14 Thaler eine feine Mark Silber enthalten, die verschiedenen angeführten Zahlen daher umgekehrt den proportionalen Werth der Stücke ausdrücken. Die deutsche Vereinsmünze, 2 Thaler im 21 Gulden- oder 14 Thaler-Fufse, $3^1/_2$ Gulden im $24^1/_2$ Gulden-Fufse, ist mit $^1/_{10}$ Kupferzusatz zu $^9/_{10}$ fei-

nem Silber oder 14 Loth 7,2 Grän von letzterem in 16 Loth Legirung ausgeprägt. Ganz mit demselben Korne werden die Gulden und halben Guldenstücke und die französischen Franken und Fünffrankenstücke ausgeprägt. In Frankreich pflegt man Feinsilber $= {}^{1000}/_{1000}$ zu bezeichnen, die angegebene Legirung als ${}^{900}/_{1000}$. 5 Franken wiegen 5 Grammen, 200 Franken also 1 Kilogramm. Die englische Legirung dagegen ist noch feiner, sie enthält in 40 Thln. nur 3 Thle. Kupfer und 37 Thle. reines Silber oder 14 Loth 14,4 Gran Feinsilber auf die rauhe Mark. Karmarsch hat gezeigt, dass $13^1/_2$löthiges Silber unter sonst gleichen Umständen am wenigsten der Abnutzung unterliegt, daher der Verlust durch Abnutzung an den Münzen bei minder feinem Korn als dem der jetzt eingeführten Vereinsmünze geringer seyn würde, aber die augenblickliche Mehrausgabe für Kupfer, welches dadurch in gröfserer Masse erforderlich wird, lässt den Vortheil verschwinden, während Gewicht, Eleganz u. s. w. für das feinere Korn entscheiden.

Die Scheidemünzen sind von geringerem Korne oder Feingehalte. Wir wollen nur der Silbergroschen erwähnen, die aus einer Legirung von $^2/_9$ Silber und $^7/_9$ Kupfer geprägt werden. Sie sind also $3^5/_9$löthig; $106^2/_3$ Silbergroschen wiegen eine Mark und enthalten 64 Gran Feinsilber; 480 derselben wiegen also $4^1/_2$ Mark. 30 Silbergroschen enthalten nur 1 Loth feines Silber, während der Thaler $1^1/_7$ Loth Feinsilber enthält. Es wird daher die Mark Silber in den Silbergroschen zu 16 Thalern ausgebracht, während es in den Thalerstücken nur mit 14 Thalern bezahlt wird, oder man kann richtiger sagen, der Staat rechnet bei den kleinen Scheidemünzen auf je 14 Thaler Werth noch 2 Thaler Fabrikationskosten.

Zu Silbergeschirren wird Silber von verschiedener Löthigkeit verarbeitet, theils nach Bestimmung einzelner Staaten und unter deren Controle, theils nur nach Gewohnheit. In Preufsen ist 12löthiges Silber das für Löffel u. s. w. gesetzlich vorgeschriebene, in Wien, Nürnberg, Augsburg, Kopenhagen wird 13löthiges, in Schweden $13^1/_4$löthiges verarbeitet.

Alle diese Legirungen bedecken sich, wenn sie während der Verarbeitung geglüht werden mit Kupferoxyd, und sehen dann schwärzlich aus; sie werden deshalb zuletzt, wie man sagt, weifs gesotten, was darin besteht, dass man sie mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Weinstein, Kochsalz und Wasser kocht. Die Oberfläche wird dadurch etwas ärmer an Kupfer, das Silber also reiner und weifser.

Mit Eisen legirt sich das Silber schlecht, die Angaben über die Menge von Silber, welche Eisen aufnehmen kann, sind sehr verschieden, jedenfalls wird es aber dadurch sehr leicht rothbrüchig.

Mit Blei schmilzt es leicht zusammen, durch Schmelzen unter freiem Zutritt des Sauerstoffs der Luft wird alles Blei in Glätte verwandelt, worauf das Abtreiben beruht.

Mit Zinn schmilzt das Silber leicht zusammen zu sehr spröden Gemischen. Gleiche Theile beider Metalle geben eine so harte Legirung, dass Feilen dieselbe kaum angreifen. Auch Wismuth giebt spröde Legirungen, eben so Antimon, welches im Oxydationsfeuer leicht verflüchtigt wird. Bei arsenhaltigem Silber gelingt dies selbst im stärksten Feuer nicht vollständig. Nach Doppler liefert Silber mit Zink in dem Verhältniss von 4 : 1 noch hämmerbare, sehr weifse und grofser Politur fähige Legirungen, die bei mehr Zinkgehalt sehr spröde, aber auch um so

weifser und glänzender werden. Kupfergehalt macht sie rosenroth. Sie sollen sich ganz vorzüglich zu Spiegeln eignen. Eine früher zu Spiegeln gebräuchliche Legirung erhält man aus 32 Thln. Kupfer, 15 bis 16 Thln. Zinn und 1 bis 2 Thln. Arsen. Dar Arsen wird erst zuletzt zugegeben. Eine andere Vorschrift ist 32 Thle. Kupfer, 4 Thle. Messing, $12\frac{1}{2}$ Thle. Zinn, $1\frac{1}{4}$ Thl. Arsen.

Die wichtigsten Legirungen des Kupfers mit Zink, Messing, mit Zink und Nickel, Neusilber, mit Zinn, Zink und Blei, Bronze und Geschützmetall (Bd. I. S. 983 und Bd. III. S. 457) genannt, sind unter diesen Artikeln nachzusehen. Mit Arsen bildet es eine weifse Legirung, aus der jedoch das Arsen durch Brennen in offenem Feuer leicht verflüchtigt werden kann. Gleiche Theile Silber und Kupfer geben mit 2 Proc. Arsen eine silberweifse, noch geschmeidige Legirung. Mit Antimon schmilzt es leicht zu spröden Verbindungen. Das Eisen kann etwas Kupfer aufnehmen, ohne dadurch so sehr verschlechtert zu werden wie durch Silber, das Kupfer wird aber schon durch wenig Eisen spröde und kann sich mit viel Eisen nicht legiren. Hämmerbare, eisenhaltige, fast weifse Legirungen geben $2\frac{1}{4}$ Thle. Kupfer mit $1\frac{1}{4}$ Eisen, 64 Zinn und $33\frac{1}{2}$ Zink, oder 50 Zink, 48 Zinn, 1 Eisen, 3 Kupfer. Das Eisen und Kupfer wird in einem Tiegel zusammengeschmolzen, und dann zuerst das Zinn allmälig und in so kleinen Quantitäten zugesetzt, dass die ersteren Metalle nicht erstarren, zuletzt in ähnlicher Weise das Zink hinzugefügt und dann gut umgerührt. Legirungen aus gleichen Theilen Nickel und Eisen, mit dem doppelten Gewicht an Kupfer und $\frac{1}{4}$ Zink zusammengeschmolzen, sollen dem Neusilber ähnliche Eigenschaften besitzen.

Zinn und Blei vereinigen sich ziemlich gleichmäfsig in allen Verhältnissen, in denen man sie zusammenschmilzt. Gleiche Theile beider liefern das sogenannte Schnell- oder Weichloth, 2 Thle. Zinn und 1 Thl. Blei das schwache Schnellloth, 2 Thle. Blei und 1 Thl. Zinn das schwerer schmelzbare starke Schnellloth. Sogenanntes Sicherloth, eigentlich Sickerloth, erhält man durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Zinn und Blei, langsames Abkühlen der Masse und Ausgiefsen des noch Flüssigen, nachdem ein Theil erstarrt ist. Das aus der fest gewordenen körnigen Masse Aussickernde enthält 37 Thle. Blei auf 63 Thle. Zinn, und ist besonders leichtflüssig. Einfacher kann man es durch blofses Zusammenschmelzen der Metalle im angegebenen Verhältniss bereiten. Zinn und Antimon, im Verhältniss von 85,5 des ersteren zu 14,5 des letzteren, liefern das in Frankreich unter dem Namen Argentin-Metall zu Löffeln und Gabeln verarbeitete Gemische, welches noch bis zu einem gewissen Grade hämmerbar ist und einigen Klang besitzt. Unter dem Namen Pewter wird eine aus 6 Thln. Zinn und 1 Thl. Antimon, oder 50 Thln. Zinn, 4 Thln. Antimon, 1 Thl. Wismuth, 1 Thl. Kupfer, oder 56 Thln. Zinn, 8 Thln. Blei, 1 Thl. Zink, 4 Thln. Kupfer bestehende Legirung zu vielerlei Geräthschaften, Theetöpfen u. s. w., benutzt. Unter dem Namen Queen's Metall ist eine Mischung aus 9 Thln. Zinn und 1 Thle. Blei nebst eben so viel Antimon und Wismuth bekannt. Aehnliche Mischungen werden in neuerer Zeit vielfach von den Maschinenbauern als Lagermetall empfohlen, z. B. nach Dewarance 6 Thle. Zinn, 8 Thle. Antimon, 4 Thle. Kupfer, von Anderen 32 Thle. Zink, 14 Thle. Zinn, 2 Thle. Kupfer oder 72 Thle. Zinn, 26 Thle. Antimon, 2 Thle. Kupfer, nach Fenton 80 Thle. Zink,

$14\frac{1}{2}$ Thle. Zinn, $5\frac{1}{2}$ Thle. Kupfer. Der Vortheil dieser Legirungen besteht in gröfserer Wohlfeilheit und minderem Oelverbrauch zum Schmieren. Die an Kupfer reichere Legirung, wie z. B. Stephenson's Zapfenlagermetall, welches aus 79 Thln. Kupfer, 5 Thln. Zink, 8 Thln. Zinn und 8 Thln. Blei besteht, oder das in Seraing häufig benutzte, aus 89 Thln. Kupfer, 9 Thln. Zink, 12,5 Thln. Zinn oder 86 Thln. Kupfer und 14 Thln. Zinn bereitete, gehören schon der Bronze ähnlichen Mischungen an.

Das von den Schriftgiefsern zu Lettern benutzte Metall besteht im Allgemeinen aus Blei und Antimon. Aber die benutzten Verhältnisse sind sehr verschieden von 10 — 4 Thln. Blei auf 1 Thl. Antimon (s. Antimon, Supplement).

Eine der allerinteressantesten Legirungen wird durch Zusammenschmelzen von Zinn, Blei und Wismuth erhalten. Nach V. Rose geben 2 Thle. Wismuth, 1 Thl. Blei, 1 Thl. Zinn eine bei $93\frac{3}{4}^0$, nach Newton und Darcet 8 Thle. Wismuth, 5 Thle. Blei, 3 Thl. Zinn eine bei $94\frac{1}{2}^0$ schmelzende Legirung. Bei keiner anderen Legirung liegt der Schmelzpunkt der Mischung so weit unter den Schmelzpunkten der einzelnen Bestandtheile. Marchand beobachtete, dass aus einer grofsen Menge der nach Newton's Vorschrift zusammengesetzten Legirungen sich grofse Krystalle abschieden, welche aus 15,7 Thln. Zinn, 26,7 Thln. Blei und 57,7 Thln. Wismuth bestanden. Dies entspricht sehr nahe einem Verhältniss von 3 Aeq. Wismuth, 1 Aeq. Blei und 1 Aeq. Zinn, und könnte durch die Formel $PbBi + SnBi_2$ ausgedrückt werden. Die Legirung soll sich an der Luft leichter oxydiren, als die gewöhnliche Mischung. *V.*

Legumin s. Casein und Blutbilder (Suppl.).

Lehm, **Leimen**, ist ein mit Quarzsand und mehr oder weniger Eisenocker, zuweilen auch mit kohlensaurem Kalk gemengter Thon. Mit dem Namen Letten bezeichnet der Bergmann jede plastische, thonige Substanz, welche er im Innern der Gesteine antrifft. *Th. S.*

Leichenfett s. Fettwachs.

Leidenfrost's Versuch. So nennt man die bekannte, vom Dr. Leidenfrost in Duisburg im Jahre 1756 zuerst mit Aufmerksamkeit verfolgte Erscheinung, dass Wasser auf eine glühende Metallplatte gegossen die Tropfenform beibehält und auf der Platte herumrollend auffallend langsam verdampft. Aufser dem Wasser eignen sich zu diesem Versuche noch sehr verschiedenartige andere Flüssigkeiten, jedoch nur solche, welche die Eigenschaft besitzen, Dämpfe zu bilden, wie Aether, Alkohol, flüchtige Oele, Säuren, alkalische und Salzlösungen, Quecksilber, Jod u. s. w. Fette Oele zeigen unter dieselben Umständen die Erscheinung nicht. Kleine Mengen derselben sammeln sich auf der glühenden Fläche zu abgeplatteten Kugeln, die herumrollen, in die Höhe gerissen werden, wieder niedersinken, so lange sie flüssig bleiben oder bis sie allmälig verschwinden. Gröfsere Massen zeigen gewöhnlich nur am Rande eine lebhafte Bewegung, die sich aber von dem Aufwallen siedender Flüssigkeiten sehr auffallend unterscheidet und erkennen lässt, dass Dämpfe ringsum zwischen der glühenden Wand und der Flüssigkeit hervortreten, also nicht, wie man beim Sieden wahrnimmt,

vom Boden in die flüssige Masse eindringen und sich dann aus derselben in Form von Blasen erheben. Dabei schwankt die Temperatur der Flüssigkeit und bleibt meist einige Grade unter dem Siedepunkte der letzteren.

Dieser Versuch lässt sich auf glühenden Platten aller Art, am leichtesten in Gefäfsen von Metall, insbesondere von Silber anstellen. In hinlänglich geräumigen Silberschalen gelingt es leicht, 400—500 Grammen Wasser in Tropfenform anzusammeln, wenn die Flüssigkeit heifs eingegossen wird. — Platingefäfse sind merklich weniger brauchbar. In glühenden Porcellan- oder Glasschalen kann man nur kleine Mengen Flüssigkeit in Tropfenform erhalten, und auch dann nur, wenn sie vor dem Eingiefsen zum Sieden erhitzt worden waren.

Ein vorhergehendes Erhitzen ist auch in allen anderen Fällen, insbesondere aber bei solchen Flüssigkeiten zu empfehlen, deren Siedepunkt hoch liegt. Gebraucht man diese Vorsicht z. B. bei concentrirter Schwefelsäure oder bei Quecksilber, so nehmen sie in glühenden Platin- oder Porcellangefäfsen leicht die Tropfenform an.

Auf glühenden Metallgeweben wird der Tropfen getragen, ähnlich wie Quecksilber auf Flor, bis er endlich bei nach und nach vermindertem Umfange durch eine der Oeffnungen fällt.

Wird der Leidenfrost'sche Versuch im Dunkeln angestellt, so bemerkt man, dass sich die glühende Gefäfswand im Augenblicke des Zubringens der Flüssigkeit an der Berührungsstelle stark abkühlt. Man erkennt hieraus, dass die dem Tropfen zugeführte Wärme keineswegs unbedeutend ist, wenn auch die Schnelligkeit der Verdampfung hinter der unter gewöhnlichen Umständen vor sich gehenden allerdings sehr merklich zurückbleibt. Ist die Behältermasse ein guter Leiter, wie das Silber, so wird die demselben an der Berührungsstelle der Flüssigkeit entzogene Wärme von allen Seiten rasch wieder zugeführt. Bei schlechterer Leitfähigkeit, z. B. in Porcellanschalen, geht diese Zufuhr weit langsamer vor sich; die glühende Fläche kann daher leichter unter diejenige Temperatur abgekühlt werden, bei welcher die Tropfenform sich noch behauptet. So erklärt es sich, dass der Leidenfrost'sche Versuch auf Platten, welche die besten Wärmeleiter sind, gewöhnlich auch am besten gelingt.

Um die Temperatur kennen zu lernen, welche die Wand einer Schale wenigstens annehmen und beibehalten muss, um von der eingegossenen Flüssigkeit nicht mehr benetzt zu werden, erhitzt man dieselbe am bequemsten in einem Bade. So hat man gefunden, dass Schwefeläther auf einer Silberplatte, die bis zu 75⁰ erwärmt ist, die Tropfenform behauptet. Weingeist bedarf dazu ein Bad von 137⁰, Wasser von 144⁰. In einer Platinschale gelang der Versuch mit Wasser erst dann, als das Bad die Temperatur von 210⁰ erreicht hatte. In einer Porcellanschale behauptete Aether erst bei 190⁰ Temperatur des Bades die Tropfenform. Wasser und Alkohol selbst bei 300⁰ nur unvollkommen. Der Versuch gelang aber auch mit den beiden zuletzt genannten Flüssigkeiten leicht, wenn sie siedend heifs in die bis zum Glühen erhitzte Schale eingebracht wurden.

Flüssigkeiten, deren Siedepunkt niedrig liegt, wie Aether, Schwefelkohlenstoff, bilden selbst schon auf einer heifsen Wasserfläche, Aether auch auf heifsem Oel die Leidenfrost'sche Erscheinung.

Man weifs, dass im Allgemeinen Flüssigkeiten in Behältern die

Tropfenform annehmen, oder die Behälterwand nicht benetzen, wenn die Anziehung der flüssigen Theile zu einander ihre Anziehung zu der Behälterwand überwiegt. So bilden sich bei gewöhnlicher Temperatur Quecksilbertropfen in einer Porcellan- und Glasschale, eben so kann man Wasser in Tropfenform erhalten, wenn die Innenwand einer Schale mit dem rufsigen Absatze der Lichtflamme bekleidet worden ist.

Man wird hiernach zu der Annahme geführt, dass die Adhäsion stark erhitzter Gefäfswände zu den damit in Berührung gebrachten Flüssigkeiten geringer ist, als die Cohäsion der letzteren. Die Ursache einer solchen Veränderung in den relativen Gröfsen der Molecularkräfte liegt überdies nahe. Die Anziehung, welche Gefäfswände gegen die sie berührende Flüssigkeit ausüben, vermindert sich mit der Temperatur, ähnlich wie die Anziehung flüssiger Theile unter einander. Die Innenfläche einer Abdampfschale, so lange sie von der darin befindlichen Flüssigkeit benetzt wird, kann bekanntlich keine die der letzteren sehr merklich übersteigende Temperatur annehmen. Das relative Verhältniss der Molecularkräfte konnte sich daher nur wenig ändern, wenn auch die Anziehungen im Allgemeinen durch höhere Erwärmung abgenommen hatten. Kann dagegen die Innenfläche bedeutend stärker erhitzt werden, als die Flüssigkeit, also bei einer verdampfbaren Flüssigkeit, über deren Siedepunkt hinaus, so muss die Adhäsionskraft der festen zu den flüssigen Theilen stärker abnehmen als die Cohäsion der letzteren, und es wird früher oder später ein Temperaturpunkt eintreten, bei welchem die Cohäsion die Adhäsion überwiegt, mithin nach bekannten Capillargesetzen die Benetzung aufhören und der Tropfen entstehen muss. Nach dieser Erklärung versteht man leicht, warum der Leidenfrost'sche Versuch auf einer und derselben Platte einer um so höhern Temperatur bedarf, je höher der Siedepunkt der gewählten Flüssigkeit liegt; warum er mit Flüssigkeiten, die wie die fetten Oele keinen Siedepunkt haben, auch nicht gelingt. Mengt man Oel mit Wasser, so bildet sich die Erscheinung so lange als Wasser genug da ist, die Temperatur niedrig zu halten.

Nach einer älteren Erklärungsweise, welche Perkins gegeben hat, besitzen glühende Massen die Fähigkeit, gegen flüssige Theile, die in ihre Nähe gebracht werden, eine eigenthümliche Abstofsung auszuüben, vermöge der die wechselseitige Berührung aufgehoben und auf geringe Entfernung hin der Schwere das Gleichgewicht gehalten wird. Eine ähnliche Ansicht der Sache hat sich neuerdings Boutigny gebildet. Nach ihm äufsern alle erhitzten Körper, ohne Ausnahme, eine wechselseitige Abstofsungskraft auf Abstand; und er verbindet damit die Annahme, dass die Flüssigkeiten im späroidalen Zustande, wie er die Tropfenform nennt, ein gesteigertes Vermögen gewinnen, die Wärme zu reflectiren.

Andere Beobachter haben geglaubt, dass der Tropfen über der glühenden Platte von dieser durch die gebildeten Dämpfe völlig getrennt und gleichsam schwebend gehalten werde. Allein wenn es auch richtig ist, dass kleine Tropfen durch die von ihrer unteren Fläche aufsteigenden Dämpfe in die Höhe gerissen und dadurch in eine hüpfende Bewegung versetzt werden, so hat man doch eine dauernde Trennung, jedenfalls bei gröfseren Tropfen, nicht nachweisen können. Auch wird dieselbe durch die Thatsache widerlegt, dass Wasser, wenn es einen Leidenfrost'schen Tropfen von nicht zu geringem Umfange bildet, den Uebergang des elektrischen Stroms zu der heifsen Metallplatte zwar sehr aufhält, aber

doch nicht ganz verhindert. Platte und Tropfen bieten folglich einander noch Berührungspunkte dar, obschon die Innigkeit der Berühruug sehr vermindert ist.

Der Uebergang des Wärmestroms zu der Flüssigkeit ist durch dieselbe Ursache erschwert, welche die Elektricität aufhält; so kommt es, dass die Behältermasse, ungeachtet der Nähe der kühleren Flüssigkeit, eine sehr hohe Temperatur und selbst die Glühhitze behaupten kann, so lange die Wärmemenge, welche sie in jedem Augenblicke aus der Wärmequelle empfängt, nicht weniger beträgt, als diejenige, welche sie theils durch Strahlung und in verringertem Maafse durch Leitung an die Flüssigkeit abgiebt, theils an die entfernteren Umgebungen verliert.

Die Flüssigkeit kann durch den Antheil Wärme, der ihr zufliefst, höchstens bis zu ihrem Siedepunkte erhitzt werden. Dass diese Temperaturhöhe gewöhnlich nicht ganz erreicht wird, ist eine Folge der an allen Punkten des Tropfenumfangs vorgehenden Verdunstung.

Die Temperatur verschiedenartiger Flüssigkeiten, während sie den Leidenfrost'schen Versuch bilden, muss daher nach der Höhe ihres Siedepunktes sehr verschieden ausfallen. Schwefelsäure, während sie die Erscheinung in einer glühenden Platinschale bildet, kann sich bis zu 325° erhitzen. Wasser kann nicht über 100°, Schwefeläther nicht über 35,6° erwärmt werden. Aus demselben Grunde kann flüssige schweflige Säure, in die glühende Schale gegossen, keine höhere Temperatur als die von — 10° behaupten. Es leuchtet hieraus ein, warum Wasser in einem kleinen Tiegel oder in einer Thermometerkugel, in diese flüssige Säure gesenkt, mitten in der glühenden Metallschale erstarren muss (Boutigny).

Auf ähnlichem Wege hat Faraday in einer glühenden Metallschale Quecksilber zum Gefrieren gebracht. Feste Kohlensäure, mit flüssiger schwefliger Säure oder auch mit Aether gemengt, wird in das glühende Gefäfs gebracht und ein kleiner Platintiegel mit Quecksilber in diese halbflüssige Masse eingesetzt. Das Quecksilber erstarrt um so früher, wenn ein Theil des kalten Gemenges zu demselben in den Tiegel gegeben wird.

Aus der Eigenschaft des Wassers, an glühendem Metalle nicht anzuhängen und dadurch den Uebergang der Wärme bedeutend zu verlangsamen, erklärt Boutigny die merkwürdige Thatsache, dass man die befeuchtete Hand einen Augenblick mit glühendem Metalle berühren, dass man z. B. geschmolzenes Blei darüber giefsen oder dieselbe mit mäfsiger Schnelligkeit durch den ausfliefsenden Strahl von Eisenguss ziehen oder auch selbst in die glühende Metallmasse eintauchen kann, ohne sie zu verletzen, während man sich an dem blofs sehr heifsen, aber nicht glühenden Eisen unfehlbar verbrennen würde.

Dieses sonderbare Verhalten ist zwar in älterer und neuerer Zeit öfter wahrgenommen worden; man erzählt von Personen, die baarfufs über glühende Eisenstäbe liefen, ohne sich die Füfse zu versengen, oder sich glühend flüssige Metallmassen über den entblöfsten Körper giefsen liefsen, oder in irgend anderer Art die sogenannte Feuerprobe ausgehalten haben. Allein alle dergleichen Angaben, obschon sie an einigen Orten selbst von Physikern von bewährtem Rufe beobachtet und mit den zur Anstellung des Versuchs erforderlichen Vorsichtsmaafsregeln beschrieben

worden sind [1]), sind nach der Hand gleichwohl theils für wenig zuverlässig und selbst für fabelhaft gehalten, theils wieder vergessen worden, bis vor Kurzem Boutigny gezeigt hat, dass die Feuerprobe nicht nur ausführbar, sondern auch ein leicht anzustellender und bei geeigneter Vorsicht ganz gefahrloser Vorsicht ist.

Er erzählt, er habe, als er die mit Wasser benetzten Finger einen Augenblick in geschmolzenes Blei versenkte, dieselbe Empfindung wie bei Eintauchen in fast siedend heifses Wasser gehabt. Wurde aber der Finger, anstatt mit Wasser, mit Alkohol benetzt, so zeigte sich die Empfindung von Hitze viel geringer. Wurde zum Befeuchten Aether angewendet, so entstand sogar beim Eintauchen in die geschmolzene Masse ein angenehmes Gefühl von Frische. Da der Aether rasch verdunstet, so empfiehlt Boutigny ein Gemische von Aether mit Weingeist. Zur ganz gefahrlosen Anstellung dieser Versuche ist erforderlich, dass das flüssige Blei so weit über den Schmelzpunkt erhitzt sey, dass es beim Eintauchen des Fingers nicht um denselben herum erstarren und daran hängen bleiben kann. Auch ist es rathsam, das flüssige Metall unmittelbar vor Anstellung des Versuchs von der Oxydschicht (Bleiasche) zu befreien.

Will man flüssiges Gusseisen mit der Hand schöpfen oder damit den glühenden Strahl durchschneiden, so soll man zuvor die Hände mit Seife reiben, so dass sie eine glatte Oberfläche erhalten, und dann im Augenblicke des Versuchs in eine kalte, mit schwefliger Säure gesättigte Lösung von Salmiak, oder auch blofs in salmiakhaltiges Wasser oder, wenn dieses nicht da ist, in kaltes Wasser tauchen. Noch mehr Gewicht legt indess Boutigny darauf, ohne Furcht zu seyn, mit Zutrauen zum Versuche zu schreiten und die Hand mit mäfsiger Schnelligkeit in das völlig geschmolzene Eisen zu tauchen. *B.*

Leim (thierischer Leim, Knochenleim, Tischlerleim, Glutin, *colle*, *glue*). Mit dem Namen thierischer Leim bezeichnet man im Allgemeinen den aus verschiedenen im thierischen Organismus vorkommenden Geweben, die an kaltes Wasser alles darin Lösliche abgegeben haben, durch Kochen mit Wasser in Lösung erhaltenen Stoff, welcher beim Erkalten sich in Form einer Gallerte abscheidet. Dieser Stoff besitzt indessen, je nach den zu seiner Gewinnung angewendeten Materialien, wechselnde Eigenschaften, und man hat zwei wesentlich verschiedene Körper unterschieden, nämlich 1) den Knochenleim, Glutin, und 2) den Knorpelleim, Chondrin. Letzterer Stoff ist bereits in dem Art. Chondrin (Bd. II. S. 263) beschrieben, und es wird daher hier nur das Glutin abgehandelt werden.

Das Glutin erhält man aus Knochen, Knochenknorpeln, in welchen bereits eine Ablagerung von Knochenerde stattgefunden hat, Lederhaut, Sehnen, Faserhaut, Bindegewebe, Schwimmblasen verschiedener Fische, Hirschhorn ff., nachdem diese Stoffe vorher mit kaltem Wasser ausgelaugt sind, durch Auskochen mit Wasser, Filtration der Lösung und Trocknen der beim Erkalten gestandenen Masse. Am einfachsten verwendet man zur Darstellung von reinem Glutin käuflichen Tischlerleim, den man in kaltem Wasser einweicht, worin er aufquillt, und so lange mit frischem Wasser übergiefst, als dasselbe sich noch gelblich färbt. Der aufgequollene Leim wird hiernach für sich auf 50° erwärmt, wobei er sich in

[1]) S. Gehler's phys. Wörterb. Neue Bearb. Bd. X. S. 498.

dem von ihm eingeschlossenen Wasser löst, so dass er durch Filtration von beigemengten Stoffen befreit werden kann. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich der Leim beim Erkalten gallertartig aus.

Der bei 120⁰ getrocknete Leim besitzt nach den übereinstimmenden Analysen von Mulder und von Goudoever [1]) folgende Zusammensetzung:

	Mulder, aus Hirschhorn.	Mulder, aus Hausenblase.	Goudoever, aus Hausenblase.	
Kohlenstoff	49,1	49,7	49,1	49,3
Wasserstoff	6,5	6,6	6,7	6,7
Stickstoff	18,3	18,3	—	—
Sauerstoff	26,1	25,4	—	—
	100,0	100,0		

Schlieper [2]) fand in der Hausenblase 0,54 bis 0,58 Proc. Schwefel und in der organischen Substanz der Knochen und des Elfenbeins auf 49,1 Thle. Kohlenstoff 0,44 Thle. Schwefel.

Der Leim ist kein Bestandtheil des Organismus, er entsteht vielmehr erst in Folge der Einwirkung des kochenden Wassers aus verschiedenen Stoffen des thierischen Körpers. Die Zusammensetzung dieser unter dem allgemeinen Namen »leimgebende Gebilde« zusammengefassten Stoffe unterscheidet sich, nach Scherer [3]), wenig von der des Leims. Scherer erhielt nämlich bei der Analyse der bei 100⁰ getrockneten Substanzen folgende Resultate:

	Hausenblase.	Sehnen.	Sclerotica.
Kohlenstoff	49,5	49,8	50,0
Wasserstoff	6,9	7,2	7,1
Stickstoff	18,8	18,3	18,7
Sauerstoff	24,8	24,7	24,2
	100,0	100,0	100,0

Marchand [4]) hat bei der Analyse der Sehnen aus dem Fuſse junger Kälber, welche durch Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether von darin löslichen Stoffen befreit waren, von den vorhergehenden ziemlich abweichende Resultate erhalten. Er fand nämlich nach Abzug von 1,8 Proc. Asche:

Kohlenstoff	50,21	50,30
Wasserstoff	6,75	6,82
Stickstoff	18,01	17,84
Sauerstoff	25,03	25,04
	100,00	100,00

Mulder hat aus seinen Analysen des Leims die Formel $C_{13}H_{10}N_2O_5$ abgeleitet, welche 50,0 Proc. Kohlenstoff, 6,4 Proc. Wasserstoff und 18,0 Proc. Stickstoff verlangt. Liebig drückt die Zusammensetzung des Leims durch die Formel $C_{96}H_{82}N_{15}O_{36}$ aus. Beide Formeln können nur als eine Darstellung der analytischen Resultate angesehen werden.

[1]) Annal. der Chem. und Pharm., Bd. XLV, S. 62. — [2]) Annal. der Chem. und Pharm., Bd. LXVIII, S. 378. — [3]) Annal. der Chem. und Pharm., Bd. XL, S. 46. — [4]) Journ. für prakt. Chemie, Bd. XXVII, S. 85.

Der Leim ist in reinem Zustande hart, durchsichtig, farblos, geruch- und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. In kaltem Wasser quillt er auf, verliert seine Durchsichtigkeit und löst sich beim Erwärmen zu einer dicken Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Gallerte gesteht. Schon eine geringe Menge Leim (nach Bostock $^1/_{100}$) verursacht ein Gestehen der kalten Flüssigkeit. Durch häufig wiederholtes Erwärmen und Erkalten oder lange Zeit fortgesetztes Kochen verliert der Leim die Eigenschaft zu gelatiniren. Concentrirte Essigsäure löst Leim leicht auf, ohne dass ein Gestehen der Flüssigkeit eintritt; verdünnte Mineralsäuren verhindern nicht das Gelatiniren der Flüssigkeit beim Erkalten; eben so wenig wird dies durch Ammoniak oder verdünnte kaustische Alkalien bewirkt. In Alkohol ist der Leim so gut wie unlöslich, auf Zusatz von Weingeist zu einer wässerigen Leimlösung fällt daher fast sämmtlicher Leim als zusammenhängende elastische Masse heraus. Auch in Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist der Leim unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt derselbe und zersetzt sich unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs (Leimgeruch).

Verbindungen des Leims. Von einer Leimlösung werden verschiedene Salze, z. B. phosphorsaurer Kalk, in gröfserer Menge als von Wasser aufgenommen. Mit anderen basischen Salzen bildet der Leim unlösliche Verbindungen. Eine Alaunlösung bringt weder für sich, noch auch, wenn sie mit so viel Kali in der Kälte versetzt wurde, als ohne Bildung eines Niederschlags möglich ist, in Leimlösung eine Fällung hervor; setzt man hierauf mehr Kali zu, so schlägt sich eine Verbindung von Leim mit basisch schwefelsaurer Thonerde nieder. Eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, die mit Ammoniak versetzt wird, bis dunkelrothe Färbung eintritt, fällt den Leim in Gestalt eines dicken zähen Coagulums. Aufgeweichter Leim wird in einer solchen Lösung undurchsichtig und hart. Ein Gemenge der Lösungen von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd und Leim trübt sich beim Kochen unter Abscheidung gelber, nicht zusammenbackender Flocken, welche, nach Mulder's Analyse, 43,4 Thle. Leim, 11,9 Thle. Schwefelsäure und 49,7 Thle. Eisenoxyd enthalten. Weder durch neutrales, noch durch basisch essigsaures Bleioxyd wird der Leim gefällt. Quecksilberchlorid bewirkt anfangs eine schnell vorübergehende Trübung; setzt man hierauf auf einmal mehr hinzu, so scheidet sich eine Verbindung als weifses, zusammenhängendes, sehr elastisches Coagulum ab. In ähnlicher Weise verhalten sich salpetersaures Quecksilberoxydul und Oxyd, so wie Chlorzinn. Silber- und Goldauflösungen fällen den Leim nicht. Unter Mitwirkung des Sonnenlichts wird aus ihnen ein Theil des Metalls reducirt (Berzelius). Schwefelsaures Platinoxyd fällt aus einer Leimlösung braune zähe Flocken, welche aus 56,1 Platinoxyd, 20,0 Schwefelsäure und 28,4 (?) Leim und Wasser bestehen (Ed. Davy).

Gerbsaurer Leim. Eine sehr bemerkenswerthe Verbindung des Leims ist die mit den Gerbstoffen. Diese Verbindungen sind in Säuren, Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, von Alkalien werden sie in der Wärme gelöst. Eine Lösung von Gallusgerbsäure fällt noch eine Leimlösung, welche $^1/_{5000}$ Leim enthält, in deutlichen Flocken. Eine concentrirtere warme Leimlösung erzeugt in Galläpfelinfusion einen weifsen, käsigen Niederschlag, welcher bei Ueberschuss von Gerbsäure zu einer dunklen elastischen Masse zusammenbackt. Nach dem Trocknen ist diese Verbindung hart, spröde und leicht pulverisirbar.

Die Gallusgerbsäure verbindet sich in verschiedenen Verhältnissen mit Leim. H. Davy fand, dass, wenn man Gerbsäure mit überschüssigem Leim zusammenbringt, eine Verbindung (A) entsteht, welche auf 100 Thle. Leim 85,2 Thle. Gerbsäure enthält; setzt man umgekehrt eine Leimlösung zu überschüssiger Gerbsäurelösung, so verbinden sich 100 Thle. Leim mit 134 — 135,6 Thln. Gerbsäure (B). Nach Schiebel verbinden sich 100 Leim mit 88,9 Gerbsäure. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist nach Mulder's [1]) Analyse:

	A	berechnet	B	berechnet
Kohlenstoff	51,2	52,4	51,6	52,1
Wasserstoff	5,1	4,7	4,8	4,4
Stickstoff	9,6	9,8	7,7	7,7
Sauerstoff	34,1	33,1	35,9	35,8
	100,0	100,0	100,0	100,0

Mulder stellte früher für die Verbindung A die Formel $3(C_{13}H_{10}N_2O_5) + 2(C_{18}H_6O_{10})$, für B $C_{13}H_{10}N_2O_5 + C_{18}H_6O_{10}$ auf; neuerdings stellt er die Verbindung A durch $5(C_{13}H_{10}N_2O_5) + 2(C_{28}H_9O_{17})$, B durch $3(C_{13}H_{10}N_2O_5) + 2(C_{28}H_9O_{17})$ dar. Diese Formeln sind werthlos, da die Formel des Leims noch nicht bekannt ist; sie stimmen außerdem, wie man aus obiger Zusammenstellung ersieht, in welcher die nach den neueren Formeln berechnete Zusammensetzung aufgeführt ist, nicht genau mit den gefundenen Zahlen überein.

Chlorigsaurer Leim. Leitet man Chlorgas in eine wässerige Leimlösung, so bekleiden sich die durchstreichenden Gasblasen nach einiger Zeit mit einer weißen Haut und auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt sich ein weißer, cohärenter Schaum, dessen Menge allmälig zunimmt. Auf dem Boden des Gefäßes scheidet sich gleichzeitig eine gallertartige, halbdurchsichtige Materie ab, während die übrige Flüssigkeit milchig erscheint. Nimmt man die weißen Flocken ab und presst sie zwischen Fließpapier aus, so erhält man eine weiße, elastische Masse, die an der Luft einen Geruch nach chloriger Säure (?) ausstößt (Mulder). Erwärmt man diesen Körper in feuchtem Zustande auf 100°, so schmilzt er und färbt sich braun: hat man ihn aber längere Zeit bei 30—40° getrocknet, so kann er, ohne dass Färbung eintritt, auf 100° erhitzt werden. Nach dem Trocknen bei 100° stellt er eine weiße, leicht pulverisirbare, in Wasser und Alkohol unlösliche Masse dar, welche, nach Mulder's Analysen, folgende Zusammensetzung besitzt:

Kohlenstoff	46,02	45,61
Wasserstoff	5,90	5,81
Stickstoff	15,59	—
Sauerstoff	27,59	—
Chlor	4,90	4,89

Mulder berechnet hieraus die Formel: $4(C_{13}H_{10}N_2O_5) + ClO_3$. Die Annahme von chloriger Säure in dieser Verbindung gründet Mulder auf die Beobachtung, dass sie beim Auflösen in Ammoniak Stickstoff entwickele, und dass das Gelöste nach dem Abdampfen zur Trockne an Alkohol Salmiak abgebe, während eine weiße Materie zurückbleibe, welche mit Wasser eine Art von Gallerte bilde, von viel

[1]) Annal. der Chem. und Pharm., Bd. XXXI, S. 124.

geringerer Consistenz übrigens, als der des gewöhnlichen Leims. Es ist sehr unwahrscheinlich und jedenfalls nicht bewiesen, dass eine derartige Verbindung von chloriger Säure existirt. Die Zersetzungserscheinungen der chlorigen Säure durch Ammoniak sind nicht bekannt, und man kann daher aus der stattgefundenen Zersetzung durch Ammoniak nicht auf das Vorhandenseyn von chloriger Säure schliefsen.

Die Gallerte, welche sich auf dem Boden des Gefäfses aus der mit Chlor behandelten Leimlösung abgeschieden hat, ist halbdurchsichtig und klebrig. Bei 40° zieht sie sich zusammen und wird allmälig zu einer gummiartigen Flüssigkeit, die zuletzt eintrocknet, und hart und gelb wird. Wenn man die klebrige Verbindung einer Temperatur von 100° aussetzt, so wird sie innerhalb weniger Augenblicke braun und dickflüssig, unter Entwickelung eines Geruchs nach chloriger Säure.

Die beiden durch die Einwirkung von Chlor auf Leimlösung erhaltenen Substanzen enthalten im getrockneten Zustande nicht mehr dasselbe Verhältniss von Chlor und organischer Substanz wie ursprünglich. Mulder presste die frisch gefällten Verbindungen zwischen Fliefspapier, löste in Ammoniak und bestimmte in einem Theil der Lösung durch Silberlösung die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure; einen anderen Theil der Lösung verdampfte er zur Trockne, zog den Rückstand mit Alkohol aus und wog ihn hierauf Aus dem flockigen Niederschlag erhielt er auf 8,93 Thle. Chlor 45 Thle. Rückstand, wonach er die Formel $C_{13}H_{10}N_2O_5 + ClO_3$ berechnet. Die gallertartige Verbindung gab bei einer ähnlichen Analyse auf 11,6 Thle. Chlor 80,3 Thle. Rückstand, welches Verhältniss Mulder durch $3(C_{13}H_{10}N_2O_5) + 2ClO_3$ darstellt.

Verwandlungen des Leims. — a) Durch Kochen mit Wasser. Der aus den leimgebenden Gebilden durch die Einwirkung des kochenden Wassers entstandene Leim erleidet bei anhaltendem Kochen mit Wasser eine Veränderung, indem er die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren, verliert.

Berzelius erwärmte eine gelatinirte klare Masse von Hausenblasenleim 6 Tage hindurch täglich 10 Stunden lang auf 80°; die Gallerte nahm täglich an Festigkeit ab, und nach dem sechsten Tage gestand die Flüssigkeit gar nicht mehr. Es hatte hierbei eine geringe Färbung stattgefunden. Beim Verdunsten hinterblieb eine bräunliche Masse, die sich, ohne vorher zu erweichen, in Wasser auflöste.

L. Gmelin erwärmte eine Hausenblaselösung in einer zugeschmolzenen Glasröhre 8 Wochen hindurch täglich 8 Stunden lang auf 100°; er erhielt eine nicht gelatinirende Flüssigkeit, welche nach dem Eintrocknen eine hellbraune, durchsichtige Masse hinterliefs. Bei Behandlung derselben mit absolutem Alkohol löste sich eine braune, extractartige, zerfliefsliche Masse auf, welche von Chlor nicht gefällt wurde, und mit Zinn-, Blei-, Quecksilberlösungen und mit Gerbsäure ungefähr dieselben Reactionen wie der Leim gab. Der in Alkohol unlösliche Rückstand löste sich in Wasser und verhielt sich wie Leim, mit dem Unterschiede, dass er nicht gelatinirte.

Van Goudoever [1]) hat die durch 55stündiges Kochen des Leims erhaltene, beim Erkalten nicht gelatinirende Lösung zur Trockne verdampft und den bei 120° getrockneten Rückstand analysirt. In ähn-

[1]) Annal. der Chem. und Pharm., Bd. XLV, S. 65.

licher Weise analysirte Mulder[1]) den 100 Stunden hindurch gekochten Leim. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung:

	nach 55stündigem Kochen.		nach 100stündigem Kochen.
Kohlenstoff	48,82	48,88	48,97
Wasserstoff	6,56	6,54	6,74
Stickstoff	17,36	—	—
Sauerstoff	27,26	—	—
	100,00		

Diese Zusammensetzung unterscheidet sich nur wenig von der des unveränderten Leims; van Goudoever nimmt an, dass Wasser eingetreten sey und berechnet die Formel: $4(C_{13}H_{10}N_2O_5) + HO$.

Leitet man in eine wässerige Lösung des durch Kochen mit Wasser veränderten Leims Chlorgas, so erhält man einen Niederschlag, der von Mulder und van Goudoever, nach dem Trocknen bei 110°, mit folgenden Resultaten analysirt wurde:

Kohlenstoff	42,7	43,2	43,1
Wasserstoff	5,8	5,6	5,6
Chlor	7,8	8,0	—

Der Stickstoffgehalt wurde nicht bestimmt. Mulder stellt die Verbindung durch die Formel $5(C_{13}H_{10}N_2O_5) + 2\,ClO_3$ dar.

b) Durch Schwefelsäure. Wird 1 Thl. Leim mit 2 Thln. Schwefelsäurehydrat übergossen und 24 Stunden lang stehen gelassen, so löst er sich zu einer klaren Flüssigkeit auf. Wird diese Flüssigkeit, mit 8 Thln. Wasser verdünnt, mehrere Stunden lang gekocht und hierauf mit Kreide neutralisirt, so erhält man beim Abdampfen einen Syrup, aus welchem beim längeren Stehen Glycocoll auskrystallisirt (Braconnot). Gleichzeitig scheidet sich aber auch Leucin aus, und zwar, nach Mulder, meistens mehr als Glycocoll. Die aufser Leucin und Glycocoll bei dieser Zersetzung entstehenden Producte sind nicht untersucht worden.

c) Durch Aetzkali. Beim Kochen mit kaustischen Alkalien erleidet der Leim eine Zersetzung, wobei Ammoniak, Glycocoll und Leucin nebst anderen nicht näher bekannten Producten auftreten. Um diese Zersetzung zu bewirken, kocht man den Leim so lange mit starker Kalilauge, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, als sich noch deutlich Ammoniak entwickelt, sättigt hierauf genau mit Schwefelsäure, verdunstet und zieht den Rückstand mit schwachem Weingeist aus, worin sich Glycocoll und Leucin lösen, die durch Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist gereinigt werden (Mulder).

d) Durch Oxydation. Durch Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein, oder saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure erhält man aus Leim dieselben Substanzen, welche auch die Blutbilder, Albumin, Fibrin, Casein liefern.

Wird 1 Thl. Leim mit 2 Thln. saurem chromsauren Kali, 3 Thln. Schwefelsäurehydrat und 30 Thln. Wasser in einer Retorte gekocht, so destillirt eine Flüssigkeit über, welche einen betäubenden, blausäureartigen Geruch besitzt, trübe ist und sauer reagirt. Durch Destillation über Kreide werden die Säuren, mit Quecksilberoxyd die Blausäure, abgeschieden und durch wiederholte Rectificationen für sich erhält man

[1]) Annal. der Chem. und Pharm., Bd. XLVI, S. 206.

im Destillat neben Wasser ein schweres zimmtölartiges Oel, welches eine kleine Menge von Bittermandelöl enthält und eine leichte ätherische Schicht, welche aus Valeronitril besteht. Von der Kreide werden Benzoesäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure zurückgehalten. Die nicht flüchtigen Producte dieser Zersetzung sind nicht bekannt (Guckelberger). Die Blausäure und das Valeronitril, Ameisensäure und Valeriansäure verdanken ihre Entstehung derselben Atomgruppe, welche mit Alkalien und Säuren Glycocoll und Leucin liefert, indem letztere Stoffe mit Oxydationsmitteln in Blausäure und Valeronitril übergeführt werden.

Wird 1 Thl. Leim mit 3 Thln. Braunstein, $4\frac{1}{2}$ Thln. Schwefelsäurehydrat und 30 Thln. Wasser destillirt, so gehen mit den Wasserdämpfen zugleich die Aldehyde der Essigsäure, Buttersäure und Benzoesäure (Bittermandelöl), so wie Ameisensäure, Essigsäure, Metacetonsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure (?) und Benzoesäure über. Die nicht flüchtigen Producte, welche hierbei entstehen, sind nicht bekannt; der Rückstand in der Retorte entwickelt auf Zusatz von Kalk einen dem des Aethylamins ähnlichen Geruch.

Die Zersetzungen, welche der Leim durch Fäulniss, Salpetersäure und andere Reagentien erleidet, sind nicht untersucht worden. Bei der trockenen Destillation liefert der Leim, so viel man weiſs, die nämlichen Producte, wie die übrigen Thierstoffe, nämlich Wasser, kohlensaures Ammoniak nebst etwas Schwefelammonium, ölartige organische Basen, Brandöle, Brandharze, Blausäure und verschiedene Gase. Die organischen Basen sind sauerstofffrei; unterschieden wurden bis jetzt Anilin, Picolin und Petinin. Das Gemenge der verschiedenen Oele bezeichnet man mit dem Namen Thieröl, Dippel'sches Oel, *Oleum animale Dippelii*, *Oleum cornu cervi* (s. Art. Thieröl).

Leimsiederei. Zur Darstellung des käuflichen Leims werden fast alle die Materien angewendet, welche beim Kochen Leim geben. Zu den besten Sorten verwendet man Pergamentabfälle, Handschuhleder, zu den guten Abfälle von Häuten; die schlechten Sorten werden auch aus Sehnen, so wie aus Knochen dargestellt. Zuerst weicht man die Substanzen in Kalkmilch ein, die man mehrmals wechselt, entfernt hierauf den Kalk durch Einlegen in flieſsendes Wasser und bringt endlich die ausgewaschenen Materialien in die Siedepfanne. Diese besteht aus einem flachen kupfernen Kessel mit doppeltem Boden, welcher zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser angefüllt ist. Man unterhält das Kochen des Wassers, bis eine Probe beim Erkalten gallertartig erstarrt, entfernt hierauf das Feuer und lässt kurze Zeit absetzen. Mittelst eines Hahns lässt man hierauf die Leimbrühe in warm gehaltene Gefäſse flieſsen, in welchen sie durch Stehenlassen sich weiter klärt. Sie wird endlich durch wollene Spitzbeutel in die hölzernen Formen flieſsen gelassen, in welchen sie beim Erkalten erstarrt. Der nach dem Erkalten aus den Formen herausgenommene Leim wird mittelst Messingdraht in gleichförmige Stücke zerschnitten und auf Netzen getrocknet. Zur Darstellung des Leims aus Knochen werden diese zuerst durch Behandlung mit Salzsäure von Phosphorsäure und Kalk befreit und hierauf durch Kochen mit Wasser in Leim verwandelt.

Der Leim hat eine mannigfaltige Anwendung; am gewöhnlichsten wird er zum Zusammenkleben von Holz, Papier etc. gebraucht (siehe Art. Kitte, S. 357); mit Rohrzucker und Gummi vermischt, bildet er

den Mundleim, mit Zuckersyrup eingedampft liefert er das Material zu den Auftragewalzen der Buchdrucker; er dient zum Leimen des Papiers, zum Klären von Wein u. s. w. Früher glaubte man den aus Knochen dargestellten Leim als Ersatzmittel für Fleischbrühe, oder überhaupt als Nahrungsmittel anwenden zu können; besonders empfahl Dionis Papin (1679) die in seinem Digestor bereitete Knochengallerte als Nahrungsmittel. Seitdem ist die Frage von der Nahrungsfähigkeit des Leims wiederholt mit entgegengesetzten Resultaten untersucht worden. Die von Magendie (1841) im Auftrage der Akademie in Paris ausgeführten Versuche haben zu dem Resultate geführt, dass Thiere fast gleichzeitig sterben, mögen sie mit Gallerte gefüttert, oder ohne Nahrung gelassen werden, und dass ferner ein Zusatz von Knochengallerte zu der Nahrung diese nicht verbessert. Häufig bestehen die käuflichen Bouillontafeln aus Knochengallerte; in diesem Falle sind sie kein Ersatzmittel für Fleischbrühe. *Stkr.*

Leimsüfs, Leimzucker, syn. mit Glycocoll. Bd. III, S. 639.

Leindotteröl — Sommerrepsöl, *huile de cameline* — wird das hellgelbe, fast geruch- und geschmacklose Oel genannt, welches man durch Auspressen der Samen von *Myagrum sativum s. Camelina sativa* erhält. Es beträgt etwa $\frac{1}{3}$ von dem Gewicht der Samen, besitzt ein specif. Gew. von 0,925, gefriert erst bei — 18° C. und trocknet leicht. *V.*

Leinöl (vergl. d. Art. Fette, Bd. III. S. 98). Wenn Leinöl mit seinem doppelten Gewichte an gewöhnlicher Salpetersäure, nachdem dieser ihr vierfaches Volumen an Wasser zugemischt worden ist, versetzt und mäfsig erwärmt wird, so färbt sich das Gemenge bald intensiv roth. Steigert man die Erwärmung bis zum beginnenden Sieden, so findet anfangs keine Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen statt. Nach einiger Zeit aber ändert sich die Farbe, das Oel schwillt auf, wird zähe und die plötzlich eintretende Entwickelung von salpetriger Säure hebt die zähe, seidenartig glänzende Masse über den Flüssigkeitsspiegel kuppelartig empor. Durch Niederdrücken der Masse und fortdauerndes Sieden wird jene allmälig gelb, harzartig. Beim Erkalten bemerkt man in dem gelben, harten Harze krystallinische Schuppen. Die Flüssigkeit enthält Oxalsäure und Korksäure. Das Harz wird mit Wasser ausgekocht, dann in siedendem Alkohol gelöst, woraus beim Erkalten eine geringe Menge Margarinsäure krystallisirt, in der Lösung bleibt eigenthümlich veränderte Leinölsäure, welche leicht an der Eigenschaft kenntlich ist, dass sie bei Behandlung mit Alkalien sich intensiv roth färbt.

Verseift man das Harz mit Kalilauge, so bildet sich eine gelatinöse, seifenartige Masse, welche viel Wasser einschliefst und sich daraus durch Kochsalz nicht abscheiden lässt. Diese Seife löst sich leicht sowohl in Alkohol wie in Wasser. Beim Zerlegen derselben mit einer stärkeren Säure in der Wärme scheidet sich eine dunkelbraune, harzartige, durch eingemengte Margarinsäure krystallinisch und halb fest werdende Masse ab, welche stark braun abfärbt und theilweise in Wasser löslich ist.

Wird das rohe Harz nur mit Wasser gekocht, so entweichen, mit den Dämpfen des letzteren, stechende Dämpfe von pfeffermünzähnlichem Geruch, wie solche sich überhaupt während der Oxydation des Leinöls fortwährend bemerkbar machen. Lässt man die Flüssigkeit ruhig erkalten,

so schwimmt auf der Oberfläche ein Theil des Harzes, welcher die gröfste Menge der Magarinsäure enthält, während ein Theil gelöst ist und das Wasser selbst nach dem Erkalten goldgelb färbt, ein anderer sich aber am Boden des Gefäfses absetzt.

Fährt man fort, die rohe, harzartige Masse mit von Zeit zu Zeit erneuter starker Salpetersäure zu erwärmen, so wird sie mit einem Male ölartig und schwimmt auf der Oberfläche, nur mit vielen kleinen Blasen bedeckt. Nimmt man das Oel ab, erwärmt es einige Male mit farbloser Salpetersäure auf dem Wasserbade, bis es selbst farblos geworden, schmilzt es mit Wasser um und löst es in Alkohol, so krystallisirt daraus reinste Margarinsäure. Die von dem Oel abgegossene Salpetersäure enthält Korksäure und Pimelinsäure. Die zur Oxydation des rohen Harzes dienende Salpetersäure muss etwa von 4 zu 4 Stunden erneut werden, wenn man nicht viel Korksäure verlieren will, weil diese bei längerer Einwirkung in Buttersäure übergeht, welche man leicht an dem eigenthümlichen Geruch erkennt. Die erhaltene Korksäure muss, um sie von noch beigemengtem Harze zu befreien, mehrmals umkrystallisirt, getrocknet und rasch destillirt werden, wobei nur wenig Kohle in der Retorte bleibt, aber eine acetonähnlich riechende, braune, harzig Materie übergeht, wovon man die Säure durch Behandlung der siedenden Lösung mit Thierkohle trennt.

Nachdem die rohe Korksäure aus der zur Oxydation dienenden Salpetersäure durch Erkalten angeschossen und durch Abdampfen noch ein weiterer Theil erhalten worden ist, scheidet sich Pimelinsäure in gelblichen tafelförmigen Krystallen aus der Mutterlauge. Durch Destillation wird auch diese gereinigt.

Die anfangs sich bildende Oxalsäure rührt von der Oxydation des Glycerins her, reine Leinölsäure liefert nur ganz geringe Spuren davon, aber sie giebt Korksäure, indem sich zuerst ein gelbes, bei Behandlung mit Alkalien sich mit intensiv rother Farbe lösendes Harz bildet, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_8 H_7 O_2$ ausgedrückt werden kann. Ein Vergleich mit der Formel der wasserfreien Korksäure zeigt, dass diese sich von jenem Harze nur durch einen Mehrgehalt von 1 Aeq. Sauerstoff und den Mindergehalt von 1 Aeq. Wasserstoff unterscheidet. Das durch unvollständige Oxydation der gereinigten Leinölsäure erhaltene Harz kann durch blofses Kochen mit Wasser nicht von der Salpetersäure frei erhalten, sondern muss verseift und mit Salzsäure aus der alkalischen Lösung wieder ausgeschieden werden.

Oxydirt man reine Margarinsäure langsam mit der stärksten Salpetersäure, so erhält man nur Bernsteinsäure; reine Leinölsäure liefert nur Korksäure, das Glycerin nur Oxalsäure. Mischt man aber reine Kork- und Bernsteinsäure und behandelt sie mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme, so erhält man unter Entwickelung von nur wenig salpetrigsauren Dämpfen und, nachdem die überschüssige Korksäure auskrystallisirt ist, die schönsten Tafeln von Pimelinsäure; aus 2 Aeq. Bernsteinsäure und 1 Aeq. Korksäure können nämlich unter Austritt von 2 Aeq. Kohlenstoff, 1 Aeq. Wasserstoff und 4 Aeq. Sauerstoff 2 Aeq. Pimelinsäure entstehen $[2(C_4 H_3 O_4) + C_8 H_7 O_4 = 2 C + H + 4 O + 2 (C_7 H_6 O_4)]$ (Sacc[1]). Erhitzt man das Leinöl für sich in Destillationsgefäfsen, so

[1]) Annalen der Chemie, Bd. LI, S. 224 u. ff.

entbinden sich anfangs viel weifse, scharfe Dämpfe, denen ein an gebackenes Brot erinnernder Geruch beigemengt ist und die sich als farblose, ölige Flüssigkeit theilweise verdichten. Plötzlich hört ihre Bildung auf, die Masse überzieht sich mit einer dünnen Haut; dies ist der äufserste Punkt, bis zu dem die Erhitzung bei einer guten Firnissbereitung getrieben werden darf; dann steigt die Masse unter starker Blasenentwickelung und es gehen immer dunkler gefärbte Destillationsproducte über, bis zuletzt eine zähe, weiche Masse in der Retorte bleibt. *V.*

Leinölfirniss s. Firniss. Bd. III. S. 124.

Leinölsäure (*Acidum linolicum*). Formel: $C_{46} H_{38} O_4$ (?). Früher glaubte man, dass die flüssige Säure in allen Fetten dieselbe sey. Eine Untersuchung von Sacc[1]) hat aber gezeigt, dass die flüssige Säure aus dem Leinöl wesentlich verschieden ist von der gewöhnlichen Oelsäure, deren Darstellung im reinen Zustande so wenig wie ihre Zusammensetzung zu der Zeit jener Untersuchung bekannt war. Die von Gottlieb[2]) angewandte Methode der Reindarstellung der gewöhnlichen Oelsäure würde vielleicht auch für die Leinölsäure benutzt werden können und die für ihre Zusammensetzung aufgestellte Formel dadurch wesentlich verändert werden. Soviel ist unzweifelhaft, dass die von Sacc dargestellte und untersuchte Säure nicht vor der Einwirkung des Sauerstoffs geschützt war und somit verändert seyn musste.

Sacc verseift das Leinöl, indem er es mit Bleioxyd und Wasser bei gelinder Wärme digerirt, die erhaltene hellgraue, schmierige Masse in Aether löst, der das gebildete margarinsaure Bleioxyd zurücklässt, die Lösung durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt und den Aether so rasch als möglich von der darin gelösten Oelsäure abdampft, wodurch man sie hellgelb von Farbe und dünnflüssig erhält. Zerlegt man das leinölsaure Bleioxyd mit Chlorwasserstoff, so erhält man eine orangegelb gefärbte dickflüssige, also noch mehr veränderte Säure.

Die Leinölsäure besitzt nicht allein im freien Zustande, sondern auch wenn sie an Lipyloxyd oder Kali gebunden ist, die Eigenschaft, rasch Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen. Oxydirte Leinölsäure liefert bei der Behandlung mit Alkalien dunkelgefärbte Seife. Frisches Leinöl mit Kalilauge verseift, giebt eine weiche, hellgelbe Seife, woraus durch Zusatz von Kochsalz eine schöne, feste Natronseife erhalten wird. Setzt man diese im vertheilten Zustande in dünnen Schichten der Luft aus, so wird sie trocken und gelb. Nach einigen Wochen kann man sie in mit Kali versetztem Wasser lösen und mit Kochsalz aussalzen. Wiederholt man dieses Verfahren, wobei die Flüssigkeit beinahe schwarz gefärbt wird, einige Male, so erhält man eine gelbe Seife, die zum gröfsten Theile nur Margarinsäure enthält, während die Oelsäure zerstört worden ist, und sich bei Zusatz einer grofsen Menge von Salzsäure, als braune, dem durch Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Harze ähnliche Substanz abscheidet.

Die leinölsauren Salze sind wenig bekannt und keines genauer untersucht.

Leinölsaures Bleioxyd hat Sacc durch Digestion von Leinöl sowie von Leinölsäure mit Bleioxyd und wenig Wasser in der Wärme

[1]) Annalen der Chemie, Bd. LI, S. 213 u. ff. — [2]) Ebendas. Bd. LVII, S. 33.

dargestellt, dann in Aether gelöst und diesen rasch verdampft. Lässt man den Aether freiwillig an der Luft sich verflüchtigen, so verharzt sich die Masse, es fällt ein fast weifses, basisches Salz nieder und ein saures gelatinöses Salz mit rothbrauner Farbe liegt darauf.

Streicht man die ätherische Lösung des Salzes auf Holz, so springt es nach dem Trocknen wie Gummi in Schuppen ab. *V.*

Leinsamenschleim [1]). Zum Pflanzenschleim gehörend.

Formel nach Schmidt bei 110⁰ getrocknet: $C_{12}H_{10}O_{10}$.

» » Mulder bei 150⁰ getrocknet: $C_{24}H_{19}O_{19}$.

Der Samen des Leins enthält in den äufseren Zellenlagen der Epidermis Pflanzenschleim; wird der Samen mit Wasser, kaltem, warmem oder kochendem, zusammengebracht, so schwillt der Schleim in den Zellen in Folge von Endosmose auf, so dass die Zellenwände zersprengt werden. — Kocht man 1 Theil Leinsamen mit 16 Thln. Wasser, so erhält man einen so dicken Schleim, dass er sich in Fäden zieht; nach dem Trocknen bildet er eine dunkle, in kaltem Wasser zuerst nur aufquellende Masse. Dieser rohe Schleim enthält aufser dem eigentlichen Pflanzenschleim noch Pflanzencasein, Albumin, organische Säure, vielleicht Aepfelsäure und Aschenbestandtheile, besonders aber Kalk, Kali, Eisenoxyd, zum Theil an Phosphorsäure, zum Theil in der Asche an Kohlensäure gebunden; mit Alkohol gefällter Leinsamenschleim gab 11 Proc. Asche, darin 4 Thle. Kohlensäure, 7 Thle. andere Bestandtheile (Schmidt).

Möglichst reinen Leinsamenschleim darzustellen, erfordert ziemlich weitläufige Operationen; man lässt zuerst den Samen in kaltem destillirten Wasser aufquellen, wobei man nicht zu stark schütteln darf, weil sonst Oel sich dem Schleim beimengen kann, filtrirt den Schleim, nachdem er sich abgesetzt dat, durch Flanell,. kocht ihn dann auf, um Albumin abzuscheiden, und dampft nach nochmaligem Durchgiefsen durch Flanell im Wasserbade ab, bis bei Zusatz von Alkohol der Schleim sich in zähen Fäden abscheidet; ein Theil Schleim und Pflanzencasein bleiben im Alkohol gelöst. Der durch Alkohol gefällte Schleim wird dann scharf ausgepresst, worauf man ihn mit wenig Wasser aufquellen lässt, um ihm dann durch mehrmaliges Schütteln mit Salzsäure haltendem Alkohol die Kalksalze zu entziehen. Die Masse wird nach gehörigem Auspressen in dünnen Schichten getrocknet. Er bildet dann eine stickstofffreie amorphe, in Wasser zuerst aufquellende, dann sich vollständig darin lösende Masse, welche Lösung durch Alkohol coagulirt wird. Beim Verbrennen hinterlässt sie aber doch noch geringe Mengen Asche, etwa $^3/_4$ Proc. Der Schleim trocknet sehr schwer bei 100⁰ vollständig aus, nach Mulder erst bei 150⁰, wobei er sich aber schon etwas färbt. Durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure bei 90⁰ bis 100⁰ geht der Leinsamenschleim in Gummi und Zucker über; Salpetersäure giebt damit Schleimsäure. Der unreine Schleim wird von Kieselfeuchtigkeit und Galläpfeltincur nicht gefällt, von Borax nicht verdickt, von neutralem und von basisch-essigsaurem Blei aber gefällt. Diese Reactionen des unreinen Schleims sind

[1]) Schmidt, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 50. — Mulder, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, S. 284. Scheikund. Onderzoek. III Deel., p. 17. — Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 334.

aber von geringem Werth, da die Beimengungen der Kalksalze, und von organischen Säuren, sie zum Theil bedingen mögen (s. auch Pflanzenschleim). *Fe.*

Leiocom s. Dextrin.

Leithner's Blau, Leydner Blau, nennt man die Verbindung von Kobaltoxydul mit Thonerde, welche als blaue Malerfarbe benutzt wird. Um dieselbe darzustellen, vermischt man eine Auflösung von eisenfreiem Alaun mit einer Kobaltoxydullösung und schlägt die Mischung mit einem Alkali nieder. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und dann in einem Tiegel einer starken Rothglühhitze ausgesetzt, wodurch er eine schöne blaue Farbe annimmt, deren Nüance von dem Mengenverhältniss der Bestandtheile und auch von dem Grade und der Dauer des Glühens abhängt. Um die Farbe, die übrigens, wie alles Kobaltblau, bei künstlichem Licht einen violetten Ton hat, möglichst schön zu erhalten, muss die Kobaltlösung frei von Eisen und Nickel seyn. Man kann die blaue Verbindung auch auf die Weise darstellen, dass man schon niedergeschlagene Thonerde mit einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet, die Mischung eintrocknet und dann glüht; man bedient sich dieses Verfahrens häufig, um bei Löthrohrversuchen (an der entstehenden blauen Farbe) die Thonerde zu erkennen. Nach Stöckhardt kommt das Thonerde-Kobaltoxydul im Handel unter den Namen Kobaltultramarin, Kobaltblau, Thénard's Blau etc. vor, unter welchen jedoch auch oft eine durch Glühen einer Mischung von Thonerde und phosphorsaurem oder arsensaurem Kobaltoxydul dargestellte Farbe (das eigentliche Thénard'sche Blau) verstanden wird. *Schn.*

Lemnische Erde, syn. mit Bol.

Leonhardit. Ein nach C. v. Leonhard benanntes Mineral, welches längere Zeit mit Laumontit verwechselt wurde, bis Blum dessen Selbstständigkeit aus seinen äußeren Kennzeichen nachwies, was durch die Analysen von Delffs und v. Babo Bestätigung fand. Seine Bestandtheile sind nach

	Delffs	v. Babo
Kieselerde	56,128	55,00
Thonerde	22,980	24,36
Kalkerde	9,251	10,50
Wasser	11,641	12,30
	100,000	102,16

Delffs wendete zu seiner Analyse das bei 100° C. getrocknete Mineral an, und berechnete den Wassergehalt aus dem Verluste. Im lufttrockenen Zustande enthält der Leonhardit, nach Delffs, 13,547 —13,807 Wasser. Da dieses Mineral, gleich dem Laumontit, einen Theil seines chemisch gebundenen Wassers sehr leicht verliert, so ist es wahrscheinlich, dass diese letzteren Zahlen die richtigeren sind. Solchenfalls besteht der Leonhardit in 100 Thln. aus 54,9 Kieselerde, 22,5 Thonerde, 9,1 Kalkerde und 13,5 Wasser, entsprechend einem Sauerstoffverhältniss von 28,5 : 10,5 : 2,6 : 12,0, welches gleich ist 33,6 : 12,3 : 3 : 14,4 und annähernd gleich 33 : 12 : 3 : 15. Das des

Laumontit (s. d.) ist, nach Malaguti und Durocher, 30:12:3:15. Man kann dem Leonhardit hiernach die Formel geben

$$3(CaO.SiO_3) + 4(Al_2O_3.2SiO_3) + 15HO.$$

Der Leonhardit besitzt wie der Laumontit eine klinorhombische Krystallform, die sich aber durch Verschiedenheit der Winkel von der des letzteren unterscheidet. Findet sich in Klüften und Drusenräumen eines trachytischen Gesteins zu Schemnitz in Ungarn. *Th. S.*

Lepidin hat Leroux einen Stoff genannt, welcher sich in den Summitäten und reifen Samen von *Lepidium Iberis* und aller Lepidiumarten finden soll. Zur Darstellung desselben kocht man die genannten Pflanzentheile zweimal nach einander mit Wasser aus, welches etwas Schwefelsäure enthält. Die Decocte werden mit kohlensaurem Kalk gesättigt und filtrirt. Das Filtrat concentrirt man bis auf ein Drittel, entfernt den sich ausscheidenden Gyps und dampft dann weiter bis zur Extractdicke ab. Das Extract wird hierauf mit Alkohol behandelt. Nach Entfernung des letzteren bleibt das Lepidin als braune, durchscheinende Masse zurück, welche ein gelbes Pulver giebt. Es hat nur schwachen Geruch, aber einen sehr bitteren Geschmack, ist in Wasser und Alkohol leicht, in Oelen wenig, in Aether gar nicht löslich und geht weder mit Säuren noch Alkalien Verbindungen ein. *Wp.*

Lepidokrokit s. Nadeleisenerz.

Lepidolith (von λεπίς, Schuppe, und λίθος, Stein), ein lithionhaltiger Glimmer, welcher besonders bei Rogena und Iglau in Mähren, auf der Insel Utön in Schweden und an einigen andern Orten vorkommt (s. Glimmer). *Th. S.*

Lepidomelan (in Bezug auf die schuppige Beschaffenheit und die schwarze Farbe dieses Minerals so genannt) ist eine Glimmerart, welche, nach Soltmann[1]), aus 37,40 Kieselerde, 11,60 Thonerde, 27,66 Eisenoxyd, 12,43 Eisenoxydul, 9,20 Kali, 0,26 Kalk- und Talkerde und 0,60 Wasser besteht, entsprechend der Formel

$$3\begin{Bmatrix}FeO\\KO\end{Bmatrix}.SiO_3 + 3\left(\begin{Bmatrix}Al_2O_3\\Fe_2O_3\end{Bmatrix}.SiO_3\right).$$

Von erhitzter Salzsäure und Salpetersäure wird derselbe, nach Wöhler, vollständig zersetzt, wobei sich die Kieselerde in Form der krystallinischen Schuppen des Minerals abscheidet. Vor dem Löthrohre schmilzt er zu einem schwarzen magnetischen Email — Derbe Massen von körnig-schiefriger Zusammensetzung, aus kleinen krystallinischen Schuppen bestehend, die zuweilen eine sechsseitige Tafelform bemerken lassen. — Der schwedische (und zwar einzige) Fundart dieses Minerals ist nicht genau bekannt. Wahrscheinlich ist derselbe in der Gegend von Persberg in Wärmeland. *Th. S.*

Letten s. Lehm.

Leucensulfid s. Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure, Verwandlungen derselben.

[1]) Annal. der Physik, Bd. L, S. 664.

Leuchtenbergit. Dieses nach dem Herzoge von Leuchtenberg benannte, in den Schischminskischen Bergen im Kreise Natoust vorkommende Mineral, besteht, nach Komonen's und nach einer späteren Analyse von Hermann aus

	Komonen	Hermann
Kieselerde	34,23	32,35
Thonerde	16,31	18,00
Eisenoxyd	3,33	FeO 4,37
Talkerde	35,36	32,29
Kalkerde	1,75	—
Wasser	8,68	12,50
	99,66	99,51.

Obgleich Hermann dargethan hat, dass Komonen den Wassergehalt fehlerhaft bestimmte, so dürften, bei den vorhandenen Abweichungen, dennoch neue Analysen erforderlich seyn, um die Formel des Leuchtenbergit mit Sicherheit zu ermitteln. Vielleicht ist derselbe nichts als ein an Eisen sehr armer Chlorit, worauf auch seine äufseren Charaktere hinzudeuten scheinen. *Th. S.*

Leuchtgas s. Gasbeleuchtung und Kohlenwasserstoffe.

Leuchtsteine, Lichtmagnete, Lichtsauger, nennt man solche Körper, welche, wenn sie dem Sonnenlicht ausgesetzt worden sind, nachher noch eine Zeitlang auch im Dunkeln einen hellen Schein verbreiten. Manche Verbindungen erlangen dieselbe Eigenschaft durch Erwärmen. Zu jenen gehört der Flussspath, der Chlorophan, der Diamant, ersterer behält diese Eigenschaft oft Wochenlang bei; von künstlichen Präparaten ist namentlich aufzuführen: der sogenannte Bolognesersteïn (Schwefelbaryum), Canton's Phosphor (Schwefelcalcium), Homberg's Phosphor (Chlorcalcium), Balduin's Phoshphor (salpetersaurer Kalk, ferner Osann's phosphorescirende Verbindungen von Kalk mit Realgar und Schwefelantimon. Auch weifses Papier, Eier und Austerschalen besitzen diese Eigenschaft in geringem Grade. Das violette und blaue Licht erregt jene Fähigkeit stärker als das rothe, aber das von dem Körper ausgestrahlte Licht besitzt nicht dieselbe Farbe wie das, welche es hervorrief. Viele dieser Körper leuchten unter Wasser, Oel u. s. w. ebenfalls.

Wach stellt Leuchtsteine, deren blaues Licht selbst bei Tage wahrnehmbar ist, dar, indem er Austerschalen mit einer gesättigten Lösung von künstlichem Schwefelarsen in Ammoniak bestreicht, dieselben dann mit Schwefel bestreut und in einem verschlossenen Tiegel glüht. Osann glüht gereinigte geglühte Austerschalen, welche er mit gepulvertem Schwefelantimon oder Schwefelarsen in einen gut verschlossenen Tiegel geschichtet hat, während einer Stunde, und sucht die weifsesten Stücke aus oder er formt mit Tragantschleim aus arsensaurem Baryt Kugeln, die er zwischen Kohlen zum Glühen erhitzt. Auch bei Anwendung von Operment, Mussivgold, Zinnober, Schwefel und Zinkblende oder arseniger Säure statt Schwefelantimon, erhält man Leuchtsteine, aber minder stark leuchtende. Die durch den Einfluss der Luft zersetzbaren, wie Schwefelbaryum, müssen in zugeschmolzene Glasröhren eingeschlossen werden.

Eine Bestrahlung von 10 Secunden reicht hin, die Präparate im Dunkeln leuchtend zu machen, längeres Verweilen im Sonnenlicht vermehrt die Eigenschaft nicht. Durch Erhitzen verlieren sie dieselbe, erlangen sie aber durch neue Bestrahlung wieder. Die empfindlichsten werden schon durch starkes Lampenlicht leuchtend. Sehr ausführlich findet man alles in dieser Beziehung Bekannte im Gmelin's Handbuch der Chemie, Bd. I. S. 185 u. ff., zusammengestellt (vergl. d. Art. Licht). *V.*

Leucin (von λευκός, weiſs), (Aposepedin, Käseoxyd, zum Theil). Wurde in reinem Zustande zuerst von Braconnot[1]) dargestellt; früher schon hatte es Proust[2]), vermengt mit einem schwefelhaltigen Stoff, unter dem Namen: *oxyde caséeux*, beschrieben; auch Braconnot's Aposepedin (s. d. Art.) ist zum gröſsten Theil Leucin.

Formel: $C_{12}H_{13}NO_4$. Zusammensetzung:

	Aeq.	Berechnet.	Gefunden. Cahours.	Laurent u. Gerhardt.	Strecker.
Kohlenstoff	12	54,96	54,8—55,2	54,7	54,6
Wasserstoff	13	9,92	9,9—10,2	9,9	10,0
Stickstoff	1	10,69	10,6—10,9	—	—
Sauerstoff	4	24,43	— —	—	—
		100,00			

Mulder hatte früher die Formel: $C_{12}H_{12}NO_4$ aufgestellt, welche nach obigen neueren Analysen ungenau ist.

Das Leucin ist eines der gewöhnlichsten Zersetzungsproducte der stickstoffhaltigen thierischen und vegetabilischen Substanzen; man erhält es sowohl aus den Blutbildern, Albumin, Fibrin, Casein, Kleber u. s. w., als auch aus den leimgebenden Gebilden, Horn, Wolle u. s. w., unter den verschiedensten zersetzenden Einflüssen. Von Braconnot zuerst durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Fleischfaser erhalten, wurde es später von Mulder[3]) aus Leim, Eiweiſs oder Fleisch durch Kochen mit Kalilauge oder Schwefelsäure, von Iljenko[4]), Mulder und Bopp[5]) aus denselben Stoffen durch den Fäulnissprocess dargestellt.

Zur Darstellung des Leucins kocht man Albumin, Fibrin oder Casein mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden lang, setzt hierauf Kalkmilch im Ueberschuss zu und erhitzt, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. Man filtrirt hierauf durch Leinwand, fällt den in ziemlich bedeutender Menge gelösten Kalk mittelst Schwefelsäure und den Ueberschuss dieser Säure durch essigsaures Bleioxyd aus, entfernt aus der abermals filtrirten Lösung das gelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff und dampft endlich zum Syrup ein. Nach mehrtägigem Stehen hat sich eine Krystallmasse gebildet, welche vorzugsweise aus Leucin und Tyrosin, vermengt mit unkrystallisirbaren Stoffen, besteht. Durch Behandlung mit 86procentigem Weingeist entfernt man die nicht krystallisirten Stoffe und erhält einen Rückstand von Leucin und Tyrosin. Diese beiden Körper lassen sich durch Auflösen in kochendem Wasser leicht von einander trennen. Beide lösen sich darin auf, das

[1]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. XIII, p. 119. — [2]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. X, p. 40. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVI, S. 295. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 270. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 20.

Tyrosin scheidet sich aber beim Erkalten ab, während das Leucin bei hinreichender Wassermenge gelöst bleibt und durch Abdampfen erhalten wird. Es wird endlich durch mehrmaliges Umkrystalliren aus kochendem Wasser und durch Auskochen mit Alkohol, welcher noch eine fremde Beimengung entfernt, rein erhalten.

Auch durch Behandlung von Leim mit Schwefelsäure kann man Leucin darstellen. Man löst 1 Thl. Leim in 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, lässt 24 Stunden lang stehen, worauf man mit 8 Thln. Wasser verdünnt, einige Stunden lang kocht und mit Kreide neutralisirt; die von dem Gyps abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Syrupdicke eingedampft und der Rückstand mit Weingeist ausgekocht, worin sich das Leucin löst und beim Erkalten auskrystallisirt (Mulder). Auf diese Weise wird es leicht mit Glycocoll verunreinigt erhalten, von welchem es schwierig zu trennen ist.

Auf ähnliche Weise erhält man Leucin aus den mehrere Stunden lang mit concentrirter Kalilauge gekochten Thierstoffen, indem man die Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, eindampft und den Rückstand mit kochendem Weingeist auszieht. Alle Bereitungen indessen, in welchen das Leucin in Alkohol gelöst werden muss, sind wegen der geringen Löslichkeit des Leucins in Weingeist höchst langwierig und liefern ein weniger reines Präparat. Aus gefaultem Albumin, Fibrin oder Casein stellt man das Leucin dar, indem man dieselben mit Kalkmilch kocht, hierauf mit Schwefelsäure übersättigt, die flüchtigen Säuren abdestillirt und den Rückstand mit essigsaurem Bleioxyd versetzt. Nach Entfernung des gelösten Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff dampft man zum Syrup ab und trennt das auskrystallisirte Leucin durch Behandlung mit starkem Weingeist von den unkrystallisirbaren Stoffen, welche dabei in Lösung übergehen.

Das Leucin krystallisirt in perlmutterglänzenden kleinen Schuppen, welche mit Margarinsäure Aehnlichkeit haben. Es ist weich anzufühlen, wird von Wasser anfangs nicht benetzt und schwimmt daher auf der Oberfläche desselben. Mit Alkohol befeuchtet, wird es von Wasser auch in der Kälte schon gelöst, reichlicher aber beim Kochen; nach Mulder löst es sich in 27,7 Thln. kaltem Wasser; beim Erkalten der kochend gesättigten Lösung krystallisirt ein grofser Theil; 658 Thle. Alkohol von 0,828 specif. Gew. lösen 1 Thl. Leucin; in Aether ist es unlöslich. Säuren sowohl, als auch Alkalien und mehrere Salzlösungen, nehmen weit mehr Leucin auf als reines Wasser. Das Leucin ist geschmack- und geruchlos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Beim vorsichtigen Erwärmen im Luftstrom sublimirt es, ohne vorher zu schmelzen und ohne Zersetzung. Bei raschem Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich, während nur ein kleiner Theil sublimirt, unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs.

Leucin-Verbindungen. Das Leucin geht, ähnlich wie das Glycocoll, Verbindungen mit Säuren, Metalloxyden und mit Salzen, insbesondere mit salpetersauren Salzen, ein. Diese Verbindungen sind nur zum kleineren Theil untersucht worden.

Leucin-Bleioxyd, $PbO . C_{12}H_{13}NO_4$ (Strecker). Eine wässerige Lösung von Leucin giebt weder mit neutralem, noch mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag. Versetzt man aber eine kochende Leucinlösung mit essigsaurem Bleioxyd und fügt tropfenweise

Ammoniak zu, so scheidet sich eine dem reinen Leucin ähnlich sehende Verbindung von Leucin mit Bleioxyd von obiger Zusammensetzung aus.

Salzsaures Leucin, $C_{12}H_{13}NO_4, HCl$ (Laurent und Gerhardt). Leucin wird von wässeriger Salzsäure reichlich aufgenommen; beim Abdampfen krystallisirt eine Verbindung beider, welche eine saure Reaction besitzt. Beim Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas über Leucin nimmt dieses 27,6 — 28,3 Proc. Salzsäure auf (Mulder). Nach obiger Formel berechnet sollte es 27,8 Proc. Salzsäure absorbiren.

Salpetersaures Leucin. Diese von Braconnot zuerst dargestellte Verbindung wurde später von Mulder, sowie von Gerhardt und Laurent untersucht. Sie krystallisirt beim Einengen einer Lösung von Leucin in verdünnter Salpetersäure nach dem Erkalten in feinen farblosen Nadeln, welche sauer reagiren. Braconnot und Mulder hielten diese Verbindung für eine eigenthümliche Säure und nannten sie Leucinsalpetersäure. Man weifs jetzt, dass sie, ähnlich wie das salpetersaure Glycocoll, keine gepaarte Säure, sondern eine einfache Verbindung der Säure mit Leucin ist.

Leucin-salpetersaure Salze. Die Verbindungen des Leucins mit salpetersauren Salzen erhält man am einfachsten durch Sättigen der Lösung von salpetersaurem Leucin mit Metalloxyden. Sie sind in Wasser löslich, krystallisirbar. Auf glühende Kohlen geworfen verpuffen sie.

Leucin-salpetersaurer Kalk, krystallisirt in kleinen Drusen, ist an der Luft unveränderlich (Braconnot).

Leucin-salpetersaure Magnesia krystallisirt in kleinen körnigen Krystallen, welche nicht zerfliefslich sind (Braconnot).

Das Leucin geht ferner mit salpetersaurem Silberoxyd eine krystallisirbare Verbindung ein.

Verwandlungen des Leucins. Das Leucin wird durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Kalilauge nicht verändert. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure kann über 100° erhitzt werden, ohne dass eine Zersetzung eintritt, und erst beim Kochen findet eine Einwirkung statt. Dampft man eine Auflösung von Leucin in überschüssiger Kalilauge ab und erhitzt den Rückstand zum Schmelzen, so entweicht Ammoniak und Wasserstoff und es entsteht valeriansaures Kali. Bei längerem Schmelzen erhält man neben Valeriansäure eine reichliche Menge Buttersäure. (Liebig.) Vermuthlich entsteht anfangs unter Entwickelung von Wasserstoff Cyankalium und valeriansaures Kali, welches erstere bei stärkerer Hitze unter Entwickelung von Ammoniak zerstört wird.

$$\underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin.}} + 2KO = \underbrace{KO.C_{10}H_9O_3}_{\text{valerians. Kali.}} + \underbrace{KC_2N}_{\text{Cyankalium.}} + H_2 + 2HO.$$

Durch Oxydation mit Bleihyperoxyd liefert das Leucin Valeronitril, auch Butyral und Ammoniak. Kocht man Leucin mit Bleihyperoxyd ohne Zusatz von Säure, so geht mit den Wasserdämpfen eine ätherartige, in Wasser ziemlich lösliche Substanz (Butyral) über, welche mit dem gleichzeitig auftretenden Ammoniak sich zu einer in Wasser wenig löslichen Verbindung (Butyral-Ammoniak) vereinigt. Zu Anfang der Destillation ist das übergehende Butyral mit Valeronitril vermengt. Setzt man aber dem Bleihyperoxyd noch verdünnte Schwe-

felsäure zu, so erhält man unter Entwickelung von Kohlensäure in der Vorlage nur Valeronitril. (Liebig.) Diese Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$\underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin.}} + 4O = \underbrace{C_{10}H_9N}_{\text{Valeronitril.}} + 2CO_2 + 4HO.$$

Leitet man in eine wässerige Lösung von Leucin salpetrige Säure, so findet eine lebhafte Entwickelung von Stickstoff statt und die Flüssigkeit enthält eine neue Säure gelöst, welche man durch Schütteln mit Aether der wässerigen Lösung entziehen kann. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt die Leucinsäure in Form einer ölartigen Flüssigkeit, welche im Wasser nicht sehr leicht löslich ist, von Alkalien aber mit Leichtigkeit aufgenommen wird. Diese von Strecker entdeckte Säure ist noch wenig untersucht worden; sie geht mit allen Metalloxyden lösliche Verbindungen ein, die zum grofsen Theil krystallisiren. Ihre Formel ist wahrscheinlich: $HO . C_{12}H_{11}O_5$, wonach sie mit der Milchsäure in eine Reihe gehört. Ihre Entstehung stellt folgende Gleichung dar:

$$\underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin.}} + NO_3 = \underbrace{C_{12}H_{12}O_6}_{\text{Leucinsäure.}} + 2N + HO.$$

Das reine Leucin ist der Fäulniss nicht fähig; in Berührung mit faulenden Körpern (z. B. Fibrin) geht es aber in Gährung über, in welcher Valeriansäure und Ammoniak auftreten. (Bopp).

Das häufige Auftreten des Leucins in den verschiedensten Zersetzungsprocessen der stickstoffhaltenden organischen Substanzen, insbesondere der Blutbilder, macht es wahrscheinlich, dass es ähnlich wie das Glycocoll, mit welchem es nahe verwandt ist, als Paarling in den organischen Substanzen enthalten ist, obwohl es bis jetzt nicht gelungen ist, eine gepaarte Leucinverbindung zu isoliren. *Stkr.*

Leucinsäure s. Leucin, Verwandlungen desselben.

Leucinsalpetersäure s. Leucin, Verbindungen.

Leucit (Leuzit, Benennung von λευκός, weifs, in Bezug auf die Farbe dieses Minerals). Nach den nahe übereinstimmenden Analysen von Klaproth, Arfvedson und Awdejew ist dies Mineral zusammengesetzt aus 8 At. Kieselerde, 3 At. Thonerde und 3 At. Kali, entsprechend der Formel

$$3KO . 2SiO_3 + 3(Al_2O_3 . 2SiO_3),$$

welches das Atomverhältniss und die Formel der von Abich mit dem Namen Andesin belegten Feldspathart ist. Der Andesin enthält jedoch Natron und Kalkerde anstatt Kali. Der Leucit hat eine tesserale Krystallform, und ist bis jetzt ausschliefslich nur als Ikositetraëder 2O2 angetroffen worden. Man pflegt daher diese, dem Leucit so treue Gestalt auch Leucitoëder zu nennen. Die Krystalle zeigen so gut wie keine Spaltbarkeit, besitzen mehr oder weniger deutlichen Glasglanz, muschligen Bruch; sind meist nur an den Kanten durchscheinend, selten durchsichtig. Härte fast wie Orthoklas; specif. Gew. = 2,5. — Vor dem Löthrohre ist er für sich unschmelzbar. Als feines Pulver wird er durch Digeriren mit erhitzter Salzsäure zersetzt. Findet sich in Laven und anderen vulkanischen Gesteinen vieler Gegenden. *Th. S.*

Leucoharmin syn. mit **Harmin**.

Leucol, syn. mit **Leucolin** (s. d.).

Leucolin (**Leucol**, **Chinoïlin**, **Quinoïlin**, **Chinolin**). Organische Salzbase, von Runge entdeckt[1]).

Bei einer vor etwa 18 Jahren unternommenen Untersuchung des Steinkohlentheeröls isolirte Runge aus diesem complexen Gemenge eine Reihe von Verbindungen, von welchen eine von saurer Natur, die Carbolsäure, sowie zwei andere von basischen Eigenschaften, das Kyanol (Anilin, s. d. Art. im Suppl.) und das Leucol, das Interesse der Chemiker in Anspruch nahmen. Im Jahre 1843 wurde dieser Gegenstand von A. W. Hofmann wieder aufgenommen, welcher die Zusammensetzung des Kyanols und des Leucols durch die Analyse feststellte. Der Name Leucol ist von *λευκός* und *oleum* abgeleitet, weil diese Base sich dem mit ihr im Steinkohlentheer vorkommenden Kyanol (*κυάνεος* und *oleum*) dadurch unterscheidet, dass sie keine gefärbten Reactionen giebt; er wurde später von Berzelius zu Leucolin umgeändert, um ihn mit der Bezeichnungsweise der übrigen Alkoloide in Uebereinstimmung zu bringen.

Das Leucolin ist im Steinkohlentheeröl nur in geringer Menge enthalten (etwa $\frac{1}{2}$ Proc.); man muss daher beträchtliche Mengen von ersterem in Arbeit nehmen, um eine irgend zureichende Quantität von letzterem zu erhalten. Da das Leucolin ziemlich schwer flüchtig ist, so findet es sich zumeist in demjenigen Theile des Steinkohlentheeröls, welcher gegen das Ende der Destillation des Theeres übergeht und im Wasser untersinkt (sogenanntes schweres Oel der Fabriken). Eine gröfsere Menge dieses Oels wird mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure eine Zeit lang geschüttelt; indem man nach und nach erneute Quantitäten Oels mit der von der erschöpften Portion wieder getrennten Säure in Berührung bringt, erhält man allmälig eine ziemlich concentrirte Lösung der chlorwasserstoffsauren Verbindungen der in dem Steinkohlentheeröl enthaltenen Basen. Diese Lösung wird zur Abscheidung mechanisch aufgenommener indifferenter Oele durch graues Löschpapier filtrirt, in einem kupfernen Destillirapparate mit einem Ueberschuss von Kalkmilch gemischt und bei starkem Feuer und gut geleiteter Abkühlung destillirt.

Das Destillat enthält Ammoniak, Picolin, Anilin und Leucolin, die beiden ersteren in nur geringer Menge, wenn man »schweres Oel« angewendet hat. Die Basen sind stets noch mit indifferenten Oelen gemischt, denn das Destillat löst sich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure nicht klar auf. Um sie zu trennen, behandelt man die concentrirte Salzsäurelösung mit Aether oder erhält die verdünnte Lösung einige Zeit

[1]) Runge, Annal. der Physik, Bd. XXXI, S. 65 u. 513; Bd. XXXII, S. 308 u. 328. — A. W. Hofmann, Annal. der Chemie, Bd. XLVII, S. 76; Bd. LIII, S. 427; Bd. LXXIV, S. 15. — Gerhardt, Annal. der Chemie, Bd. XLII, S. 310; Bd. XLIV, S. 280; Journal für prakt. Chemie, Bd. XXVIII, S. 70; Annal. de Chim. et de Phys., [3] T. VII, p. 252; Recherches sur la classif. des subst. organic, p. 42. — Bromeis, Annal. der Chemie, Bd. LII, S. 130. — Laurent, Annal. de Chim. et de Phys., [3] T. XIX, p. 367. — Liebig und Wöhler, Annal. der Chemie, Bd. LIX, S. 298; Bd. LXI, S. 5. — Bödecker, Annal. der Chemie, Bd. LXIII, S. 201; Bd. LXIX, S. 53.

im Sieden. Wird sie alsdann eingedampft und mit Kalihydrat versetzt, so steigen die Basen als homogene Oelschicht auf die Oberfläche der gebildeten Chlorkaliumlösung. Unterwirft man dieses Oel der Destillation, so gehen zuerst etwas Ammoniak und Picolin, wenn solche vorhanden, alsdann Anilin, und endlich, bei ziemlich hoher Temperatur, das Leucolin über. Da die Siedepunkte des Anilins (182⁰) und des Leucolins (239⁰) ziemlich weit auseinander liegen und da sich überdies jede Spur von Anilin durch die charakteristische Reaction mit unterchlorigsaurem Kalk leicht erkennen lässt, so gelingt es ohne grofse Schwierigkeit, beide Körper durch Destillation von einander zu scheiden. Sobald die Flüssigkeit constant bei 239⁰ siedet und mit Chlorkalklösung keine blaue Färbung mehr hervorbringt, wechselt man die Vorlage; das von nun an Uebergehende braucht nur noch in trockenem Wasserstoffgase getrocknet zu werden, um völlig reines Leucolin darzustellen (Hofmann).

So bereitet, ist das Leucolin farblos und besitzt einen unangenehmen, etwas an Bittermandelöl erinnernden Geschmack. Es wird bei —20⁰ noch nicht fest und siedet constant bei 239⁰, wobei jedoch stets ein kleiner Rückstand bleibt. Sein Dampf brennt mit leuchtender, rufsender Flamme. Das Leucolin hat eine starke lichtzerstreuende und lichtbrechende Kraft, sein Brechungsindex wurde zu 1,645 gefunden; es ist ein schlechter Leiter der Elektricität. An der Luft bräunt sich das Leucolin und verharzt sich allmälig. Sein specif. Gewicht ist 1,081. Das Leucolin ist nur spärlich im Wasser löslich; warmes nimmt mehr davon auf als kaltes. Der wässerigen Lösung wird es durch Aether entzogen. Es löst sich aufserdem in Alkohol, Holzgeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. Mit Salzsäure bildet es schwache Nebel und übt nur auf Georginenpapier eine schwach alkalische Reaction aus. Das Leucolin löst Schwefel, Phosphor, Camphor und Colophonium. Die wässerige Lösung dieser Base tödtet Blutegel, allein von Kaninchen konnten gröfsere Dosen ohne nachhaltige üble Wirkung genommen werden. Ins Auge gestrichen bewirkt das Leucolin keine Erweiterung der Pupille. Die Base hat keine Einwirkung auf Chlorkalk oder Chromsäurelösung; dagegen schlägt sie das Kupferoxyd, das Eisenoxyd und die Thonerde aus ihren Salzen nieder und liefert mit Platinchlorid, Palladiumchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Zinnchlorid und Antimonchlorid, mit den ersten drei gelbe, mit den letzten drei weifse schwerlösliche oder unlösliche Doppelverbindungen (Hofmann). Ueber die Zersetzungsproducte des Leucolins ist bis jetzt nur Weniges bekannt. Es lassen sich, wie es scheint, fast keine scharf gezeichnete Abkömmlinge erhalten. Wässerige Chromsäure verharzt das Leucolin, mit fester entzündet es sich. Durch Kochen mit Salpetersäure wird ein bitteres, sprödes Harz erhalten, aber keine Pikrinsalpetersäure. Ein ganz ähnlicher amorpher, im Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Körper bildet sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali. Chlor und Brom veranlassen die Bildung der entsprechenden Wasserstoffsäuren, während sich die Base verharzt. — Jod löst sich in Leucolin, ohne die Bildung eines krystallinischen Körpers zu vermitteln. — Kalium entwickelt aus wasserfreiem Leucolin Wasserstoff, indem sich Kalium auflöst. Wird Kalium im Dampfe des Leucolins erhitzt, so bildet sich eine beträchtliche Menge Cyankalium. — Mit Anilocyansäure (s. d. im Supplement, S. 216) zusammengebracht, erstarrt das Leucolin zu einer weifsen Krystall-

masse, wahrscheinlich einer Doppelverbindung von Carbanilid und Carboleucolid.

Das Leucolin löst sich leicht und unter Wärmeentwickelung in den Säuren. Der Geruch der Base verschwindet, allein es ist nicht fähig, die sauren Eigenschaften derselben zu vernichten. Die Salze krystallisiren nur äufserst schwierig. Sie werden von den kaustischen und kohlensauren Alkalien, von Ammoniak und selbst dem Anilin mit Leichtigkeit zerlegt.

Schwefelsaures Leucolin. Wasserfreies Leucolin, eine wässerige oder alkoholische Lösung mit Schwefelsäure gemischt, konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Einige Tropfen Schwefelsäure zur ätherischen Lösung gesetzt, fällen eine klebrige Flüssigkeit, die allmälig krystallinisch erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in besseren, aber stets äufserst zerfliefslichen Krystallen erhalten werden kann.

Oxalsaures Leucolin konnte ebenfalls nur als verworrene, strahlige Krystallmasse erhalten werden, welche in Wasser, Alkohol und Aether aufserordentlich löslich ist. Dies Verhalten kann zur Trennung des Anilins und Leucolins benutzt werden, da das oxalsaure Salz des ersteren schwer löslich ist.

Salpetersaures Leucolin krystallisirt von allen Salzen dieser Base am besten. Ueberlässt man die Lösung des Oels in verdünnter Salpetersäure unter einer Glocke über Schwefelsäure sich selbst, so schiefst es in concentrisch vereinigten Nadeln an, welche durch Pressen zwischen Fliefspapier weifs erhalten werden. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und aus letzterem krystallisirbar. Der Luft ausgesetzt färben sich die Krystalle bald roth, vorsichtig erhitzt können sie ohne Zersetzung sublimirt werden.

Chlorwasserstoffsaures Leucolin kann durch Abdampfen einer Lösung der Base in wässeriger Salzsäure nicht krystallinisch erhalten werden. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Leucolin sinkt das Salz als schweres zähes Liquidum zu Boden, welches allmälig krystallinisch erstarrt.

Leucolin-Platinchlorid. Es fällt augenblicklich beim Vermischen einer chlorwasserstoffsauren Leucollösung mit Platinchlorid nieder, als krystallinischer, orangegelber Niederschlag von heller Farbe. Das Salz ist in Wasser etwas löslich, wenig in Alkohol und Aether. Eine Mischung beider eignet sich vortrefflich zum Waschen des Salzes. Auch in Salzsäure löst sich das Salz etwas auf. Aus der wässerigen Lösung sowohl als aus der salzsauren setzen sich beim langsamen Verdampfen warzenförmige Krystalle ab.

Leucolin-Quecksilberchlorid. Weifser krystallinischer Niederschlag, den man durch Fällen einer weingeistigen Lösung von Leucolin mit Quecksilberchlorid erhält.

Bis jetzt sind aufser dem Leucolin selbst nur die beiden letzteren Verbindungen quantitativ untersucht worden. Ihre Analyse führte Hofmann zu den folgenden Formeln:

Leucolin	$C_{18}H_8N$,
Leucolin-Platinchlorid . . .	$C_{18}H_8N$, $HCl + PtCl_2$,
Leucolin-Quecksilberchlorid	$C_{18}H_8N$, $2HgCl$.

Bei Mittheilung obiger Formeln erwähnt Hofmann, dass die pro-

centische Zusammensetzung des Leucolins sehr nahe mit derjenigen des von Gerhardt durch Destillation von Chinin, Cinchonin und Strychnin mit Kalihydrat erhaltenen Chinolins (s. Bd. II, S. 164) übereinstimme, und dass auch der Geruch der beiden Basen sehr ähnlich sey. Allein das Verhalten beider Körper gegen Chromsäurelösung, mit welchem das Chinolin einen gelben krystallinischen Niederschlag liefert, während sich das Leucolin damit verharzt, bestimmten ihn, beide Körper für verschieden zu erklären.

Gerhardt hatte auf Grund einer Analyse des Platinsalzes die Formel $C_{38} H_{22} N_2$ für das Chinolin, für das Platinsalz selbst die Formel $C_{38} H_{22} N_2$, $2 H Cl + 2 Pt Cl_2$ aufgestellt.

Dieselbe Substanz wurde etwas später von Bromeis untersucht, welcher das Chinolin aus Cinchonin darstellte und im Wesentlichen Gerhardt's Angaben bestätigte. Die Analyse der Base selbst sowie des Platinsalzes führte ihn zu den Formeln $C_{19} H_8 N$ und $C_{19} H_8 N$, $H Cl + Pt Cl_2$, welche sich von denen Gerhardt's nur durch einen Mindergehalt von 3 Aeq. Wasserstoff unterscheidet. Bromeis analysirte aufserdem noch zwei Hydrate des Chinolins, von denen das eine, durch Sättigung des Oels mit Wasser bei 0° erhalten, die Zusammensetzung $C_{19} H_8 N + 3 H O$, das andere, bei 100° gesättigt, die Zusammensetzung $C_{19} H_8 N + H O$ zeigte.

Die Identität des Chinolins und Leucolins wurde später gleichzeitig von Gerhardt und von Hofmann erkannt, indem Ersterer beobachtete, dass das Chinolin bisweilen den charakteristischen gelben Niederschlag mit Chromsäurelösung nicht erzeugt, während Letzterer fand, dass das vollkommen gereinigte Leucolin ebenfalls den krystallinischen Niederschlag mit Chromsäure liefert.

Es frägt sich nun, welche von den drei Formeln,

$C_{19} H_{11} N$, (Gerhardt),
$C_{19} H_8 N$, (Bromeis),
$C_{18} H_8 N$, (Hofmann),

die Zusammensetzung dieser Base ausdrückt. Gerhardt und Laurent haben neuerdings die Ansicht ausgesprochen, die wahre Zusammensetzung des Leucolins möge durch die Formel $C_{18} H_7 N$ ausgedrückt seyn, welche nur 1 Aeq. Wasserstoff weniger enthält, als Hofmann's Formel, eine Ansicht, welche sich auf die Beobachtung stützt, dass die meisten flüchtigen organischen Basen eine ungerade Anzahl Wasserstoffäquivalente enthalten. Diese Meinung gewinnt einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit durch den Umstand, dass die Bestimmungen des Wasserstoffs im Platinsalz von Bromeis nahezu mit den theoretischen Werthen übereinstimmen, während der Versuch gewöhnlich mehr liefert, und dass in Hofmann's Analysen der Wasserstoff im Platinsalze wirklich etwas geringer gefunden wurde, als ihn seine Formel verlangt. Die Frage muss aber als im Augenblick unentschieden betrachtet werden, da die Analyse der Base selbst sowohl, als insbesondere Gerhardt's Analyse des Platinsalzes stets einen beträchtlicheren Wasserstoffgehalt ergeben haben.

Laurent, welcher die Frage durch den Versuch entscheiden wollte, erhielt bei der Fällung des chlorwasserstoffsauren Leucolins mit Platinchlorid ein Präparat, welches sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge zweier Salze erwies und deshalb nicht analysirt wurde.

Was die Bildung des Leucolins aus dem Chinin, Cinchonin und

Strychnin betrifft, so lässt sich dieselbe, wenn man die Formel $C_{18}H_7N$ für das Leucolin, die von Liebig aufgestellten und neuerdings wieder von Wertheim vertheidigten Formeln für das Chinin und Cinchonin und endlich Abel's und Nicholson's Formel für das Strychnin annimmt, durch folgende Gleichungen repräsentiren:

$$\underbrace{C_{20}H_{12}NO_2}_{\text{Chinin}} + 2HO = \underbrace{C_{18}H_7N}_{\text{Leucolin}} + 2CO_2 + 7H$$

$$\underbrace{C_{20}H_{12}NO}_{\text{Cinchonin}} + 3HO = \underbrace{C_{18}H_7N}_{\text{Leucolin}} + 2CO_2 + 8H$$

$$\underbrace{C_{42}H_{22}N_2O_4}_{\text{Strychnin}} + 8HO = \underbrace{2C_{18}H_7N}_{\text{Leucolin}} + 6CO_2 + 16H.$$

In keinem Falle aber geht die Zersetzung glatt auf, stets bilden sich Nebenproducte, welche in diesen Gleichungen nicht angeführt sind, und deren Menge, besonders bei dem Strychnin, beträchtlich ist.

Wenn man das Leucolin durch die Einwirkung des Kalihydrats auf natürliche Basen darstellen will, so ist das geeignetste und wohlfeilste Material das Chinoidin (amorphes Chinin), welches eine beträchtliche Ausbeute liefert (Hofmann).

Das Leucolin scheint übrigens nicht selten als Product der destructiven Destillation aufzutreten. Diese Base ist in den letzten Jahren von Liebig und Wöhler unter den Destillationsproducten der Trigensäure aufgefunden. Nach denselben Chemikern bildet es sich bei der Einwirkung des Kalihydrats bei hoher Temperatur auf das Thialdin. Auch Berberin mit Bleioxydhydrat oder Kalkmilch, so wie chromsaures Pelosin für sich erhitzt, liefern Leucolin, letzteres neben Phenyloxydhydrat (Bödeker). *H.*

Leucophan (von λευκός, weiſs, und φαίνω, scheinen, hat Esmark ein auf einer kleinen Felsinsel, Lammanskjäret, an der Mündung des Langesundfjords bei Brevig in Norwegen vorkommendes Mineral genannt, welches nach A. Erdmann's Analyse aus 47,82 Kieselerde, 25,00 Kalkerde, 11,51 Beryllerde, 1,01 Manganoxydul, 7,59 Natrium, 0,26 Kalium und 6,17 Fluor besteht. Awdejew hat hieraus, mit Zuziehung des von ihm ermittelten Atomgewichts der Beryllerde, die Formel

$$2(NaF + 3CaO \, . \, 2SiO_3) + 3(2BeO \, . \, SiO_3)$$

abgeleitet, welche ganz nahe mit jener Zusammensetzung übereinstimmt. — Bildet krystallinische, mehr oder weniger durchscheinende Massen von lichtgrüner bis hell weingelber Farbe, welche in einem grobkörnigen Syenit eingewachsen vorkommen. Specif. Gew. = 2,974. *Th. S.*

Leucotursäure. Verwandlungsproduct des Alloxansäure; von Schlieper[1]) entdeckt.

Formel: $C_6H_3N_2O_6 = HO \, . \, C_6H_2N_2O_5$?

Man erhält diese Säure zugleich mit Lantanursäure (Difluan), wenn eine concentrirte Alloxansäurelösung rasch im Wasserbade eingedampft und der Rückstand so lange erhitzt wird, bis die anfangs reichliche Kohlensäure-Entwickelung aufhört und der Rückstand eine ruhig flieſsende, gummiähnliche Masse bildet. Auf Zusatz von Wasser scheidet

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI. S. 1.

sich dann die Leucotursäure als weifses Pulver ab, während die Lantanursäure in Lösung geht.

Da Schlieper die Zusammensetzung der Lantanursäure (Difluan) irrthümlich $= C_6H_4N_2O_5$ bestimmte, so nahm er an, dass beide Körper bei der Zersetzung der Alloxansäure in nothwendigem Zusammenhange ständen und suchte daher ihre Bildung durch folgende Gleichung zu erklären:

$$2\underbrace{C_8H_4N_2O_{10}}_{\text{Alloxansäure}} = \underbrace{C_6H_3N_2O_6}_{\text{Leucotursäure}} + \underbrace{C_6H_4N_2O_5}_{\text{Difluan.}} + 4CO_2 + HO$$

Diese Ansicht erweist sich aber schon dadurch als irrthümlich, dass beide Körper nicht in dem angegebenen Atomverhältniss erhalten werden; während das Difluan immer den Hauptbestandtheil des Gemenges ausmacht, tritt die Leucotursäure oft nur in sehr geringer Menge auf, und bei einer genauen Vergleichung von Schlieper's Difluan mit der Lantanursäure stellt es sich leicht heraus, dass ersteres nichts anderes als eine unreine, hauptsächlich mit oxalsaurem Ammoniak gemengte Lantanursäure war. Die Bildung beider Säuren lässt sich demnach durch folgende Gleichungen einfach erklären:

$$\underbrace{C_8H_4N_2O_{10}}_{\text{Alloxansäure}} = \underbrace{C_6H_3N_2O_6}_{\text{Leucotursäure}} + \underbrace{HO.C_2O_3}_{\text{Oxalsäure}}$$

$$\underbrace{C_8H_4N_2O_{10}}_{\text{Alloxansäure}} = \underbrace{C_6H_4N_2O_6}_{\text{Lantanursäure}} + \underbrace{2CO_2}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Die Ausbeute an Leucotursäure beträgt im günstigsten Fall 20—30 Proc. von der angewandten Alloxansäure. Sie bildet ein schneeweifses krystallinisches Pulver, dass bei 100^0 ohne Zersetzung getrocknet werden kann, und sich nicht in kaltem, aber ziemlich reichlich in siedendem Wasser auflöst. Von kalter Kalilauge wird sie leicht aufgenommen und kann durch stärkere Säuren unverändert wieder abgeschieden werden; bleibt aber die Säure einige Zeit mit Kali in Berührung oder wird die alkalische Lösung gelinde erwärmt, so zerfällt sie in Oxalsäure und Ammoniak: $C_6H_3N_2O_6 + 3HO = 2NH_3 + 3C_2O_3$. Eine gleiche Zersetzung scheint auch beim anhaltenden Kochen der wässerigen Lösung einzutreten. Die Lösung in Ammoniak kann dagegen ohne Zersetzung erhitzt werden, und bei hinreichender Concentration schiefst leucotursaures Ammoniumoxyd in zarten voluminösen Nadeln daraus an. Wird die Lösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so scheidet sich das Silbersalz als weifser Niederschlag ab, der sich aber durch Zersetzung rasch braun färbt.

Salpetersäure von 1,4 specif. Gew. wirkt auch bei Siedhitze nicht auf die Leucotursäure ein, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure scheint sie auf gleiche Weise wie durch Kali zersetzt zu werden. *Str.*

Leukorcein s. Orcein.

Levyn, ein von Brewster nach dem englischen Mineralogen Levy benanntes Mineral, welches früher von einigen Forschern zum Chabasit gerechnet wurde, nach Connel's und nach Damour's neueren Untersuchungen aber unzweifelhaft ein selbstständiges Mineral ist. Damour fand dasselbe im Mittel von drei Analysen, bestehend aus: 44,48 Kieselerde, 23,77 Thonerde, 10,71 Kalkerde, 1,38 Natron, 1,61 Kali und 17,41 Wasser, entsprechend der Sauerstoff-Proportion

$SiO_3 : Al_2O_3 : RO : HO = 23{,}10 : 11.11 : 3{,}62 : 15{,}47$, oder annähernd $= 6 : 3 : 1 : 4$. Dies führt zu der Formel

$$(RO \cdot SiO_3 + Al_2O_3 \cdot SiO_3) + 4HO,$$

wonach der Levyn als ein Natrolith mit doppeltem Wassergehalt zu betrachten wäre. — In rhomboëdrischen Krystallen, stets zu durcheinandergewachsenen Zwillingen verbunden, ganz ähnlich, wie dies häufig beim Chabasit vorkommt. Vom Habitus eines Zeolithes. — Findet sich in Blasenräumen von Mandelsteinen und in Dolerit eingewachsen an verschiedenen Orten in Irland, Schottland und Island; ferner zu Montechio-Magiore in Italien und zu Oberkamnitz in Böhmen. *Th. S.*

Leydener Flasche s. **Electrische Flasche.**

Lias (ausgesprochen Leias; abgeleitet von der provinciellen Aussprache des englischen Wortes *layers*, Lager), eine der jüngeren Flötzformationen, zwischen Keuper und Juraformation. *Th. S.*

Liaskalk, Kalkstein der Liasformation.

Libav's rauchender Geist, i. e. **Zinnchlorid.**

Libethenit. Ein nach seinem bekannten Fundorte benanntes, natürlich vorkommendes Kupferoxyd-Phosphat, welches verschiedene Analytiker folgendermaafsen zusammengesetzt gefunden haben.

	Berthier	Kühn	Hermann
Phosphorsäure	63,9	66,94	65,89
Kupferoxyd	28,7	29,44	28,61
Wasser	7,4	4,95	5,50
	100,0	100,43	100,00.

Die Abweichungen zwischen diesen Analysen sind zu grofs, als dass man mit hinreichender Sicherheit auf die Formel des Libethenit schliefsen könnte. Er besitzt eine rhombische Krystallform und kommt in Krystallen vor, welche einen octaëderähnlichen Habitus haben. Grün in verschiedenen Nüancen, besonders olivengrün. Ein dem Libetednit nahestehendes Mineral ist der **Ehlit.** *Th. S.*

Lichenin, Lichenstärke, syn. mit **Flechtenstärke** (s. d.).

Lichensäure syn. mit **Fumarsäure.**

Lichesterinsäure [1]). In der *Cetraria islandica* vorkommende, den fetten Säuren ähnliche organische Säure, daher ihr Name von λειχήν (Flechte) und στέαρ (Fett).

Formel der kryst. Säure: $HO \cdot C_{29}H_{24}O_5$ (**Schnedermann** u. **Knop**).
» » » » $HO \cdot C_{28}H_{23}O_5$ (**Strecker**).

Diese Säure wurde 1845 von **Schnedermann** und **Knop** entdeckt und näher untersucht. **Strecker** hält die von ihm aufgestellte Formel für richtiger, weil sie einfacher ist und mit den analytischen Re-

[1]) **Schnedermann** und **Knop**, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LV, S. 159; Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 117; Pharm. Centralblatt 1845, S. 858. — **Strecker**, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXVII, S. 54.

sultaten der Entdecker der Säuren eben so gut übereinstimmt, wie deren Formel.

Die Darstellung der unreinen mit Cetrarsäure, Thallochlor und einer Stickstoffsubstanz gemengten Lichesterinsäure ist schon Bd. III, S. 147 angeführt. Um sie von den Beimengungen zu reinigen, wird sie wiederholt aus schwachem Weingeist mit Zusatz von etwas Thierkohle krystallisirt. Die erhaltene krystallinische Masse wird dann zur Entfernung der letzten Spuren fremder Körper in mit Wasser destillirtem Steinöl gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade verdampft und nochmals aus Weingeist krystallisirt.

Die reine Lichesterinsäure bildet eine weifse, lockere, perlmutterglänzende Masse, sie ist geruchlos, schmeckt nicht bitter, sondern hat einen eigenthümlichen, ranzig kratzenden Geschmack. In Wasser ist sie unlöslich, in Weingeist leicht löslich; wässeriger Weingeist löst sie wenigstens in der Wärme leicht, beim Erkalten krystallisirt sie fast vollständig in kleinen geschobenen vierseitigen Tafeln heraus. Aether, ätherische und fette Oele lösen die Säure leicht. — Für sich schmilzt sie bei ungefähr 120°, beim Erkalten krystallinisch erstarrend; bei höherer Temperatur wird sie zersetzt. *Fe.*

Lichesterinsaure Salze. Wässerige kaustische und kohlensaure Alkalien lösen Lichesterinsäure leicht auf, die Auflösungen sind farblos, schäumen beim Kochen stark; sie verändern sich an der Luft nicht, Säuren fällen die Säure in Flocken. Die lichesterinsauren Salze haben mit den Seifen vieles gemein.

Lichesterinsaures Ammoniak. Man erhält diese Verbindung durch Auflösen der Säure in kaustischem Ammoniak in der Wärme. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit schwach und bildet eine weifse gallertartige Masse, welche unter dem Mikroskop als aus langen, unter einander verwebten Krystallen bestehend sich zeigt, die wegen der schleimigen Beschaffenheit der Masse sich durch Filtriren nicht von der Mutterlauge trennen lassen, daher sie nicht näher untersucht werden konnten.

Lichesterinsaurer Baryt. $BaO . C_{28}H_{23}O_5$. Um dieses Salz darzustellen, fällt man das Natronsalz mit salpetersaurem Baryt. Der grauweifse Niederschlag backt im kochenden Wasser zusammen.

Lichesterinsaures Bleioxyd: $PbO . C_{28}H_{23}O_5$. Man erhält dieses Salz als einen weifsen flockigen Niederschlag durch Fällen des Natronsalzes mit essigsaurem Blei. Der Niederschlag erweicht beim Kochen der Flüssigkeit zu einer halbflüssigen, dem Bleipflaster ähnlichen Masse, welche beim Erkalten brüchig ist, für sich zwischen den Fingern aber schon weich und auch bei 100° wieder halbflüssig wird. Bei 100° getrocknet nimmt das Salz fortwährend an Gewicht ab, indem, wie es scheint, schon eine Zersetzung eintritt.

Lichesterinsaures Kali. Man löst die Säure in überschüssigem kohlensauren Kali, dampft die Lösung zur Trockne ab und kocht sie mit absolutem Alkohol, aus dem Filtrat scheidet sich ein Theil des Salzes als krystallinisches Pulver ab. Das Salz wird an der Luft feucht, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, die Lösung schmeckt seifenartig, reagirt schwach alkalisch. Das Salz ist in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali nicht löslich; mit einer Lösung von kohlensaurem

Kali gemengt scheidet es sich daher beim Abdampfen in gelblichen, der Schmierseife ähnlichen Flocken ab.

Lichesterinsaures Natron. Man stellt dieses Salz auf gleiche Weise wie das vorige dar, versetzt den Rückstand, nachdem der Alkohol abdestillirt ist, mit Wasser und dampft dann bis zur Syrupdicke ab, wonach bei längerem Stehen das Salz in weifsen körnigen Massen sich absetzt. Es löst sich leicht in Wasser, die Lösung schmeckt ranzig, reagirt nicht merklich alkalisch.

Lichesterinsaures Silberoxyd: $AgO . C_{28} H_{23} O_5$ entsteht durch Fällen des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd. Das anfangs grauweifse Salz färbt sich am Lichte bald violett; beim Kochen mit Wasser erweicht es und backt zusammen; trocken auf 100° erhitzt, bräunt es sich und zersetzt sich vollständig. *Fe.*

Licht. Das Licht ist eine der wirksamsten Ursachen chemischer Thätigkeit. Die gesammte Vegetation, mit nur wenigen Ausnahmen, bedarf des Lichtes zum Gedeihen; das animalische Leben wird bei einer grofsen Zahl von Thierclassen durch die Einwirkung des Lichtes gefördert. In den Laboratorien hat man beobachtet, dass eine Anzahl von Verbindungen und Zersetzungen nur unter Einwirkung des Lichtes zu Stande kommen, und die neuere Zeit hat in der Photographie eine höchst interessante Anwendung der chemischen Thätigkeit des Lichtes kennen gelernt. — Wie diese Thatsachen das Interesse des Chemikers auf das eigentliche Wesen des Lichtes hinlenken, so erwartet gerade jetzt die Optik von der Beihülfe der Chemie weitere Fortschritte.

Man ist daran gewöhnt, die Erklärung der Lichterscheinungen als ein Muster einer vollkommenen Theorie betrachtet zu sehen. Wenn man indessen unter der Erklärung einer Naturerscheinung die Zurückführung derselben auf die allgemein gültigen Grundsätze der Bewegungslehre versteht, so kann man zwar als ausgemacht zugeben, dass die Lichterscheinungen von der Wellenbewegung eines elastischen Mittels herrühren, und dass der Grundsatz der Interferenz, d. h. das Gesetz des Zusammenwirkens verschiedener Wellensysteme, gegründet auf die Zusammensetzung und Zerlegung der Kräfte oder Geschwindigkeiten, vollkommen ausreicht, um die Verbreitung des Lichtes im freien Aether (geradlinige Fortpflanzung) oder auch an den Rändern undurchsichtiger Körper vorüber (Beugung) zu erklären. Ganz anders aber verhält es sich, sobald die materielle Constitution der Körper mit in Frage kommt, was namentlich bei den Erscheinungen der Durchsichtigkeit und Undurchsichtigkeit, der eigenthümlichen Farbe der Körper, aber auch für die Veränderungen gilt, welchen ein Lichtstrahl bei seinem Auftreffen auf die Gränzfläche zweier Mittel unterworfen ist.

Es ist sicher, dass das Licht in den stärker brechenden Mitteln sich mit geringerer Geschwindigkeit verbreitet, aber man weifs nicht, warum dies der Fall ist; man kann aus der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften (Dichte, Temperatur) eines Körpers nicht auf die Geschwindigkeit schliefsen, mit welcher sich die verschiedenen Farbenstrahlen in demselben bewegen, d. h. man kennt den Zusammenhang zwischen den Brechungscoefficienten und der chemischen und physikalischen Constitution der Körper nicht. Da aber von jener wichtigen Constanten nicht nur die sämmtlichen Erscheinungen der Brechung selbst, sondern ebenso die Intensität und Phase des zurück-

geworfenen Lichtes und somit sämmtliche Polarisationserscheinungen abhängen, so kann man hieraus schliefsen, welches Feld der Forschung namentlich da noch offen steht, wo die Gebiete der Optik und Chemie sich berühren.

Im Folgenden soll, so weit es ohne mathematischen Apparat geschehen kann, eine Darstellung der Lichterscheinungen in ihren drei Hauptgruppen, der geradlinigen Verbreitung, der Brechung und Zurückwerfung mit den davon abhängigen Phänomenen der Polarisation und Färbung zu geben versucht und gelegentlich auf die praktischen Dienste aufmerksam gemacht werden, welche die Optik dem Chemiker und Mineralogen leistet.

§. 1. So mannigfaltig die Entstehungsarten des Lichtes sind, so hat man doch noch bei keiner einzigen Lichtquelle den inneren mechanischen Vorgang der Lichterzeugung erforschen können. Da es indessen ausgemacht ist, dass die Verbreitung des Lichtes durch Wellenbewegung im Lichtäther (s. d. Art. Aether und S. 851, §. 2) geschieht, so haben wir die Natur der Lichtquelle wohl in nichts Anderem zu suchen, als in einem Bewegungszustande der Materie, welcher geeignet ist, jene Wellenbewegung und zwar 440 bis 880 Billionen Schwingungen in der Secunde hervorzurufen.

Die Entstehung des Lichtes der Fixsterne, insbesondere der Sonne, ist unserer Forschung wenig zugänglich. Die Planeten sind dunkle Körper, die nur im Sonnenscheine glänzen; auch die Kometen scheinen wenig oder gar keine eigene Leuchtkraft zu besitzen.

Zerlegt man das Licht der Sonne und der übrigen Fixsterne mit dem Prisma, so zeigen sich charakteristische Verschiedenheiten in den schwarzen oder glänzenden Linien, welche das Spectrum an den Stellen durchziehen, an welchen Strahlen der hierher gehörigen Brechbarkeit fehlen oder gröfsere Intensität besitzen (vergl. d. Art. Farbe). — Es lag nahe, auf dieselbe Weise die irdischen Lichtquellen zu untersuchen, wie namentlich das Licht, welches sich bei und über der Glühtemperatur entwickelt (vergl. d. Art. Glühen), und das, welches bei der Verbrennung entsteht. Die prismatischen Bilder der gefärbten Flammen erscheinen von breiteren und schmäleren dunklen Räumen durchzogen (vergl. d. Art. Farbe) und man erfährt hierdurch, welche verschiedene Lichtgattungen in die Zusammensetzung des Lichtes farbiger Flammen eingehen.

Bei Weitem die meisten künstlichen Lichtquellen, deren wir uns bedienen, entstehen bei Verbrennung von kohle- und wasserstoffreichen Körpern (Wachs, Stearin, Talg, Oel) oder der aus ihnen bei Abschluss von Sauerstoff gewonnenen brennbaren Gase (Leuchtgase). Gasmassen an und für sich sind zu dünn, um auch beim Glühen in den stärksten Hitzgraden — wie z. B. bei Verbrennung von Wasserstoffgas, der Entzündung von Knallgas — einen bedeutenden Leuchteffect hervorzubringen. Es bedarf dazu solcher Körper, welche auch in den höchsten Hitzgraden noch fest bleiben. Die gewöhnliche Flamme des Talglichts vereinigt alle Bedingungen der Lichterzeugung auf eine bewundernswerthe Weise. Die Verbrennung, einmal eingeleitet, schmilzt den Talg, pumpt ihn im Dochte auf, löst ihn im inneren dunklen Theile der Flamme, wohin kein Sauerstoff gelangt, in brennbare Kohlenwasserstoffgase auf, und, indem zunächst der leicht oxydirbare Wasserstoff verbrennt, schwimmen

die abgeschiedenen Kohlentheilchen in fester Form und weifsglühend im Gasstrome und bilden den eigentlich leuchtenden Theil der Flamme, an deren äufserer Fläche sie zuletzt ebenfalls unter schwächerem Leuchten verbrennen. — Man sieht, ein starker Hitzgrad und ein feuerbeständiger Körper, welcher bei gegebener Temperatur möglichst viel Licht aussendet, sind die Bedingungen einer wirksamen Lichtquelle. — Argand's Lampe mit doppeltem Luftzuge steigert die Hitze, indem sie auch in den inneren Theil des Flammenkegels Sauerstoff führt; Drummond's Licht, welches ein Stück ganz weifsen kaustischen Kalkes in der Knallgasflamme liefert, vereinigt die genannten Bedingungen des Leuchtens am Vollständigsten. Wie beim Glühen, so treten auch bei allmäliger Steigerung der Verbrennungshitze im prismatischen Bilde der Lichtquelle zuerst die minder brechbaren, sodann immer mehr die brechbareren Strahlen hervor.

Bei jedem Ausgleichen der entgegengesetzten Elektricitäten durch einen schlechten Leiter entsteht Licht (vergl. Art. Elektrisches Licht), der Funke der Elektrisirmaschine oder der galvanischen Kette, der Blitz, begleiten ein plötzliches, das Elmsfeuer, das Nordlicht ein allmäliges Ueberströmen der Elektricitäten. Der Lichtbogen der galvanischen Kette, der als eine zahllose Menge plötzlicher Entladungen anzusehen ist, besteht aus glühenden materiellen Theilchen, die von den Polenden fortgeschleudert werden. Merkwürdiger Weise findet die Lichtentwikkelung, bei schwachen Strömen wenigstens, und im Beginn des Stromes, nur am negativen Pole statt, während der positive sich vorzugsweise erwärmt.

Phosphor, welcher bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdampft, leuchtet im Dunkeln, höchst wahrscheinlich in Folge der mit dem Verdampfen verbundenen Molecularveränderung. Von dieser Erscheinung ausgehend, hat man jede Lichtentwickelung, welche von keiner merklichen Temperaturerhöhung begleitet ist, Phosphoresciren genannt. Das Phosphoresciren beruht wohl meist auf einer Oxydation leicht verbrennlicher Substanzen, ist aber keineswegs immer durch die Gegenwart von Phosphor bedingt. Reste abgestorbener Pflanzen und Thiere, wie faules Holz, todte Seefische, phosphoresciren. Auch an lebenden Pflanzen hat man, namentlich zur Zeit der Blüthe, in den Abendstunden Lichtentwickelung beobachtet; allgemein bekannt ist aber das Phosphoresciren lebender Thiere, wie des Johanniswürmchens und Johanniskäfers, des Surinamschen Laternenträgers, sowie der zahllosen niederen Seethiere, der Crustaceen, Medusen, Polypen und Infusorien, welche die prachtvolle Erscheinung des leuchtenden Meeres verursachen. Bei vielen Thieren ist das Leuchten ein Act der Willkür, bei anderen tritt es zu einer bestimmten Lebensperiode ein. Bei manchen hat man die Beobachtung gemacht, dass sie im Sauerstoffgase stärker leuchten, während ihr Schimmer im Wasserstoff- und Stickstoffgase bald erlischt.

Eine nicht geringe Anzahl von Körpern hat die Eigenschaft, nachdem sie der Bestrahlung im Sonnenlichte ausgesetzt gewesen, im Dunkeln eine Zeit lang zu leuchten, wie namentlich viele Diamante, der Bononische Leuchtstein (Schwerspathpulver mit Traganthschleim in platte Kuchen geformt und diese im Windofen zwischen kleinen Kohlen eine Stunde lang geglüht, sodann in verschlossenen Gläsern aufbewahrt), der Canton'sche Phosphor (calcinirte Austerschalen, mit Schwefelblumen geglüht) und eine grofse Menge von kalkhaltigen Ge-

steinen und anderen natürlich vorkommeuden Mineralien oder künstlichen Präparaten, von welchen man ein ausführliches Verzeichniss in Gmelin's Handbuch der Chemie, I. S. 182 — 189 findet. — Es ist ausgemacht, dass die brechbareren Strahlen, wie die in der äufsersten Region des Violetten, das Leuchten vorzugsweise hervorrufen; weit schwächer wirken Grün und Gelb; im rothen Lichte erlischt die Leuchtkraft des Bononischen und Canton'schen Leuchtsteins sogar rascher als im Dunkeln. — Wenn die durch Bestrahlung erlangte Leuchtkraft der Leuchtsteine wieder erloschen ist, so kann man denselben noch eine neue Menge von Licht entlocken durch den elektrischen Funken, durch Erhitzen oder durch Zusammendrücken; die meisten dieser Substanzen können selbst dann durch diese Mittel zum Leuchten gebracht werden, wenn eine intensive Bestrahlung durch Sonnenlicht nicht vorangegangen ist.

Unter Einwirkung heftiger Compression können tropfbare wie gasförmige Flüssigkeiten für einen Augenblick leuchten, sowie man bei Versuchen mit der Luftpumpe, bei dem Losschiefsen der Windbüchse im Dunkeln häufig einen Lichtschein beobachtet hat.

Man findet nicht selten das Umsetzen der Atome, insbesondere den Uebergang aus der amorphen in die krystallinische Form, das Anschiefsen zu Krystallen aus den Lösungen, mit Lichtentwickelung begleitet. Namentlich sind es eine Anzahl Hydrate, wie das der Zirconerde, Titansäure, Tantalsäure, des Chromoxyduls, des Eisenoxyds etc., welche beim Erhitzen zuerst ihr Wasser verlieren, dann bei höherer, nicht ganz zum Glühen gesteigerter Temperatur plötzlich unter Feuerscheinung in einen dichteren, schwer löslichen Zustand übergehen. Die amorphe arsenige Säure, welche aus der Lösung in verdünnter Salzsäure krystallisirt, ferner Gemenge von schwefelsaurem Kali mit Glaubersalz oder Kochsalz sind vorzugsweise geeignet, die mit der Krystallbildung verbundene Feuerscheinung zu zeigen.

Funkenentwickelung beobachtet man endlich auch beim Zerbrechen, Zerstofsen und Zerspringen starrer Körper, insbesondere von Krystallen, wie namentlich von Quarz, Flussspath, Steinsalz und Zucker.

§. 2. Die vibrirenden Massetheilchen der Lichtquellen theilen ihre Bewegung dem Aether mit, und, wie jede Bewegung in einem elastischen Mittel, wird auch die des Lichtes mit einer Geschwindigkeit fortgepflanzt, deren Quadrat der Elasticität des Aethers direct und seiner Dichte umgekehrt proportional ist. Die Theilchen dieser elastischen Flüssigkeit, welche den Himmelsraum erfüllt, sind durch ihre gegenseitige Abstofsung in gleichen Abständen gehalten; der Aether des Himmelsraumes ist also überall von gleicher Dichte, und in welcher Richtung ein Theilchen aus seiner Gleichgewichtslage ausweichen möge, es erfährt einen gleichen elastischen Widerstand. Da sehr viele gasförmige, flüssige und starre Körper dem Lichte den Durchgang gestatten, und zwar mit einer viel mal gröfseren Geschwindigkeit, als aus der Elasticität und Dichte ihrer eigenen Massetheilchen folgen würde, so kann die Fortpflanzung nur durch den Aether geschehen, dessen feine Theilchen zwischen den unvergleichbar gröberen und weiter von einander abstehenden materiellen Theilen gelagert sind. Eine Einwirkung der Massetheilchen auf den Aether ist unbestreitbar. Nicht blofs ist die Geschwindigkeit des Lichtes in den Gasen geringer, als im leeren Raume, in

den tropfbar-flüssigen und noch mehr den starren Körpern geringer, als in den Gasen, sondern man findet auch, dass die Eigenschaft der krystallisirten Substanzen, in verschiedenen Richtungen gegen die Krystallaxen ungleiche Elasticität und Dichte zu besitzen, sich dem in ihren Zwischenräumen gelagerten Aether in ähnlicher Weise mittheilt, so dass das Licht solche Krystalle in verschiedener Richtung mit ungleicher Geschwindigkeit durchdringt.

So wenig wie die Schwingungen eines einzigen materiellen Molecüls eine bemerkbare Schallwirkung hervorbringen können, so wenig kann die Bewegung eines einzigen Aethertheilchens, wenn sie sich bis zur Netzhaut unseres Auges fortpflanzt, einen merklichen Lichtreiz erzeugen. Es müssen zu diesem Ende vielmehr sehr viele Aethertheilchen im Einklange schwingen. Denken wir uns eine aus unzählig vielen Aethertheilchen bestehende Gruppe im Einklange schwingend, so wird sich von ihr aus die Bewegung auf alle umliegenden Aethertheilchen übertragen, so dass sie ähnliche Bahnen beschreiben, wie die Theilchen im Mittelpunkte der Bewegung. Betrachten wir zunächst nun die Bewegung des Aethers im leeren Raume oder in unkrystallinischen (amorphen) Körpern, in welchen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Bewegungszustandes nach allen Richtungen hin gleich ist (isophane Mittel). Nennen wir den geraden Weg, auf welchem die Bewegung von der Lichtquelle bis zu irgend einer anderen Stelle hin fortgegangen ist, einen Lichtstrahl, so können wir die gleichgehende Bewegung der Aethertheilchen, welche krummen Bahnen diese auch beschreiben mögen, stets zerlegt denken in eine geradlinige Oscillation in der Richtung des Strahles, und eine zweite krummlinige, welche in der zum Strahle senkrechten Ebene erfolgt. Es ist bewiesen, dass die erste Composante bei den Lichterscheinungen nicht mitwirkt, vielleicht, weil diese Art der Bewegung welche eine Verdichtung des Aethers, ähnlich derjenigen der Luft, in den Schallwellen voraussetzen würde, nicht weit von der Quelle erlischt. Die Aetherschwingungen, welche das Licht fortpflanzen, erfolgen demnach ausschliefslich in Ebenen senkrecht zur Richtung des Strahles. Sie sind Transversalschwingungen und lassen sich, der Art ihrer Entstehung und Fortpflanzung nach, nicht unpassend mit den Transversalwellen an einem gespannten Seile vergleichen.

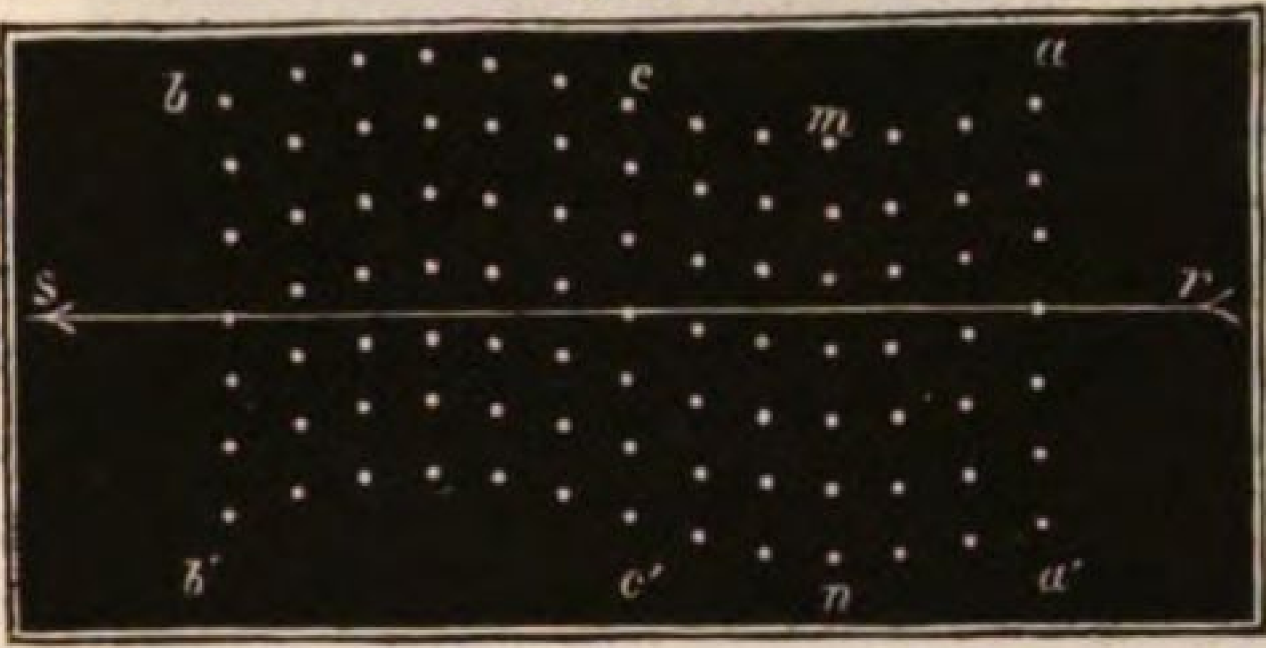
Nehmen wir an, dass eine Schicht *abcd* in der Aethermasse, Fig. 243, durch irgend eine Kraft in die Lage $a' b' c' d'$ gebracht werde, so muss die Summe der Kräfte, welche die Theilchen *m* und *n* der anstofsenden Schichten in ihrer Stelle hielt, eine Aenderung erleiden. Die Kräfte senkrecht auf die Richtung der Verschiebung werden dann ungeändert bleiben, wenn die Verschiebung selbst klein ist gegen den Abstand zweier Aethertheilchen; dagegen hat die Repulsion von *b* gegen *n* im Sinne seiner Verschiebung zugenommen, während die entgegenwirkende von *d* sich vermindert hat. Dasselbe gilt für *m* und die ganze Schicht, welcher die Theilchen *m* und *n* angehören, so dass diese alsbald der Bewegung von *abcd* in gleichem Sinne folgen. Mit der Kraft aber, mit welcher die letztere Schicht die Bewegung einleitet, wird sie selbst nach ihrer Gleichgewichtslage zurückgetrieben, allmälig verzehrt sich durch diese elastische Rückwirkung die von der Schicht

Fig. 243.



vorher gewonnene Geschwindigkeit, und von dem Augenblicke an, wo dies geschehen ist, tritt sie ihren Rückweg nach der Gleichgewichtslage an und vollendet nun eine Reihe von Oscillationen, ganz nach der Art kleiner Pendelschwingungen. Diese übertragen sich auf die angränzenden Schichten und wenn sich im Augenblicke, in welchem die ursprünglich bewegte Schicht aa', Fig. 244, eine Schwingung vollendete, die Bewegung bis zu bb' fortgepflanzt hat, so finden sich alle Phasen des Hin- und Herganges in den zwischenliegenden Schichten wieder. Der Abstand $a\,b$ zweier Schichten von gleicher Schwingungsphase ist eine **Wellenlänge**, der **Strahl** rs oder die dazu senkrechte **Wellebene** durchläuft diesen Raum in der Zeit, in welcher die Schicht aa' eine volle Schwingung vollendet. Die gröfste Ausweichung aus der Gleichgewichtslage, welche ein Theilchen erreicht, während eine Welle durch seinen Ort geht, heifst die **Schwingungsamplitude**. Sie ist proportional der gröfsten Geschwindigkeit, welche das Theilchen bei dem Durchgange durch seine Gleichgewichtslage besitzt; die **Intensität** des Lichtes ist proportional der dem schwingenden Theilchen innewohnenden lebendigen Kraft, sie steht also im Verhältniss des **Quadrates der Amplitude**. Eine doppelt so grofse Ausweichung des schwingenden Aethers aus der Gleichgewichtslage erzeugt eine vierfache Intensität des Lichtes.

Fig. 244.



Die Gestalt der Bahn, welche die Aethertheilchen in der zum Strahle senkrechten Ebene, also z. B. in der Schicht aa', Fig. 244, beschreiben, nennt man den **Polarisationszustand** des Strahls. Besteht die Oscillation nur in einer Hin- und Herbewegung in gerader Linie, so nennt man den Strahl **geradlinig polarisirt**, und die Ebene, welche durch den Strahl geht und auf der die Schwingungsrichtung der Aethertheilchen senkrecht steht, heifst die **Polarisationsebene**[1]). Die Theilchen, welche in der geraden Linie lagen, nach welcher sich ein geradlinig polarisirter Strahl fortpflanzt, werden zu einem gewissen Zeitpunkte nach der Wellenlinie acb, Fig. 244, geordnet erscheinen. Beschreibt jedes schwingende Theilchen einen Kreis, so sind die vorher in gerader Linie liegenden Aethertheilchen, während sie die Welle fortpflanzen, nach einer Schraubenlinie geordnet. Der Strahl ist dann **kreisförmig** (circulär) **polarisirt** und zwar **rechts** oder **links gewunden**, je nachdem die Bewegung jedes Aethertheilchens, von der

[1]) Diese Ausdrücke verdanken ihre Entstehung der **Newton**'schen Lichthypothese' wonach die Verbreitung des Lichts durch Ausströmen sehr feiner Kügelchen einer eigenthümlichen Lichtsubstanz aus der Lichtquelle geschehen sollte. Aufser der Fortbewegung im Raume, wurde diesen Lichtkügelchen zur Erklärung der Lichtphänomene noch eine Rotationsbewegung zugeschrieben und endlich entgegengesetzte Pole, welche sie, je nach ihrer Lage gegen die Gränzfläche eines brechenden Mittels, zur Reflexion oder Brechung geeigneter machen sollten. Bei der Polarisation sollten alle **gleichartigen** Pole in einerlei Sinne gerichtet werden.

Mitte des Kreises oder der Axe der Schraubenlinie aus betrachtet, von der Linken zur Rechten oder umgekehrt erfolgt. Aehnlich werden sich die nach einander folgenden Aethertheilchen nach einer elliptischen Schraubenlinie ordnen, wenn jedes einzelne in seiner Ebene eine Ellipse beschreibt. Zur vollständigen Charakteristik eines elliptisch polarisirten Strahles gehört nicht nur die Angabe der Länge der grofsen und kleinen Axe der Ellipse, sondern auch die der Lage dieser Axen im Raume etwa gegen ein rechtwinkeliges Coordinatensystem, dessen eine Axe in den Strahl selbst fällt, während die beiden anderen in der Schwingungsebene des Aethertheilchens senkrecht zu einander gezogen sind. Man muss endlich, wie beim kreisförmig polarisirten Lichte, den Sinn kennen, in welchem sich die Aethertheilchen drehen.

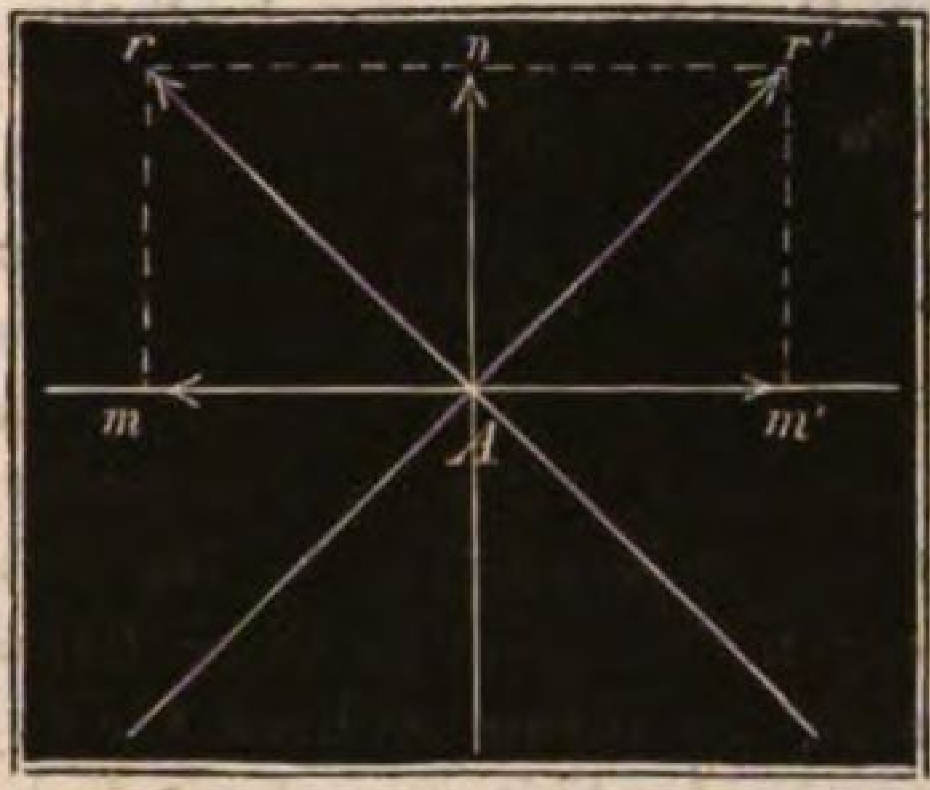
Es ist für das Verständniss der Lichtphänomene nöthig, sich Rechenschaft zu geben von der Bewegung, welche die Aethertheilchen annehmen, wenn sie gleichzeitig mehrere Wellensysteme fortpflanzen. Man hat hierbei die Geschwindigkeiten nach dem Satze des Parallelogramms der Kräfte zusammenzusetzen. Führt man dies durch Construction oder Rechnung aus, so findet man, dass, wenn in den zusammenwirkenden Wellensystemen die Wellenlängen gleich sind (und wir werden nur Fälle von dieser Art betrachten), die Wellen des resultirenden Systems jedesmal die nämliche Länge haben, also nur die Gröfse der Schwingungsamplitude und der Polarisationszustand Aenderungen erleiden können.

1) Wenn beide Strahlen in einer Ebene polarisirt sind, so hat man einfach die auf einen Punkt gleichzeitig übertragenen Schwingungsgeschwindigkeiten zu addiren. Haben beide Strahlen oder beide Wellensysteme einerlei Phase, d. h. beginnt die Bewegung beider auf das nämliche Aethertheilchen sich gleichzeitig und in gleichem Sinne zu übertragen, so ist die Amplitude des resultirenden Wellensystems gleich der Summe der Amplituden der beiden componirenden Systeme. Beträgt dagegen der Phasenunterschied beider Wellenzüge eine halbe Wellenlänge, so dass die Bewegung des einen Systems das Aethertheilchen im nämlichen Augenblicke nach der einen Seite, die Bewegung des zweiten Systems aber in entgegengesetztem Sinne anzutreiben beginnt, so ist die Amplitude des resultirenden Systems dem Unterschiede der Amplituden der componirenden Systeme gleich, und waren diese Amplituden gleich, so halten sich die bewegenden Kräfte beider Systeme gerade das Gleichgewicht; es findet gar keine Bewegung statt. Zwei geradlinig und in einer Ebene polarisirte Lichtstrahlen von gleicher Intensität, deren einer eine halbe Wellenlänge hinter dem anderen zurück ist, löschen sich daher vollkommen aus.

2) Wenn beide Strahlen senkrecht zu einander polarisirt sind, d. h. wenn die Schwingungen in beiden Wellensystemen in zu einander senkrechten Ebenen erfolgen, wird das resultirende System nur dann geradlinig polarisirt seyn, wenn der Phasenunterschied der beiden componirenden Wellensysteme entweder Null oder einem Vielfachen einer halben Wellenlänge gleich ist. Denkt man sich zwei Strahlen nach einer zur Papierfläche senkrechten Richtung durch den Punkt A (Fig. 245) gehend und die Schwingungen der ersten (positiven) Wellenhälfte des einen Systems nach An, die des anderen nach Am gerichtet, so wird, wenn beide Wellenlängen das Aethertheilchen gleichzeitig und mit gleicher Stärke angreifen, die resultirenden Schwingun-

gen Ar einen Winkel von 45° mit der Schwingungsrichtung der beiden componirenden Wellensysteme machen. Man sagt alsdann, das Azimut der Schwingung sey $= +45°$, indem man die Winkel von An auszählt. Ist dagegen das zweite System um eine halbe Wellenlänge voran oder zurück, so greift es mit seiner negativen Schwingung Am' im nämlichen Augenblicke an, in welchem die positive Schwingung An zu wirken beginnt. Das Azimut der Schwingung wird dann $= -45°$.

Fig. 245.



Ist aber der Gangunterschied einer Viertel-Wellenlänge oder die Verzögerung einer Viertel-Schwingungsdauer) gleich, so greift die Geschwindigkeit Am gerade dann an, wenn das Aethertheilchen vermöge der anderen Welle bis n gekommen ist und im Begriffe steht, zurückzukehren; es nimmt alsdann eine kreisförmige Bewegung um den Punkt A an. Der Strahl ist somit circular polarisirt und zwar links, wenn das System Am um $\frac{1}{4}$ Wellenlänge gegen An zurück, rechts, wenn das erstere um ebenso viel voran ist. Wären die Amplituden beider Systeme ungleich, so würde bei einem Gangunterschiede von $\frac{1}{4}$ Wellenlänge elliptische Polarisation eintreten. Diese entsteht übrigens auch bei jedem anderen Gangunterschiede (mit Ausnahme von 0 oder $\frac{1}{2}$ Wellenlänge), mögen die Amplituden gleich oder ungleich seyn.

Sind beide Systeme in Ebenen polarisirt, welche einen schiefen Winkel mit einander bilden, so liefert ein Gangunterschied von 0 oder $\frac{1}{2}$ Wellenlänge geradliniges, jeder andere Gangunterschied elliptisch polarisirtes Licht.

Ein Lichtstrahl, wie er unmittelbar von der Sonne oder einer künstlichen Lichtquelle kommt, bietet ein so einfaches Verhalten in den Aetherschwingungen nicht dar, wie es für die polarisirten Strahlen so eben erörtert wurde. Unzählige vibrirende Theilchen der Lichtquelle, deren Schwingungen sich in allen denkbaren Richtungen kreuzen, scheinen an der Bildung eines solchen (gewöhnlichen, gemeinen oder natürlichen) Lichtstrahles mitzuwirken. Denkt man sich in der Ebene senkrecht zum Strahle zwei zu einander senkrechte Axen gezogen und jede der zahlreichen Elementarschwingungen, welche einen gewöhnlichen Lichtstrahl formiren, in ihre Composanten nach jenen zwei Axen zerlegt, dann die in je eine Richtung fallenden Schwingungen zusammengesetzt, so erhält man jedesmal zwei zu einander senkrechte Composanten von gleicher Intensität.

Da man weder die Elasticität noch die Dichte des Aethers direct messen kann, so kann auch die Geschwindigkeit der Verbreitung des Lichtes nicht berechnet, sondern nur durch unmittelbare Beobachtung gefunden werden. Es gelang dies zuerst dem dänischen Astronomen Olav Römer im Jahre 1676. Derselbe fand, dass, wenn die Erde zwischen der Sonne und Jupiter stand, also in gröfster Nähe bei diesem Planeten, derjenige seiner vier Monde, welcher ihm zunächst steht, jedesmal nach $42^h\,28'\,35''$ in den Schatten des Planeten trat oder sich

verfinsterte. Berechnete man hiernach den Zeitpunkt, in welchem die 100ste Verfinsterung eintreten musste, so zeigte die Beobachtung eine Verzögerung von etwa 15′ gegen das Resultat der Rechnung. Da sich die Erde bis dahin fast um den ganzen Durchmesser der Erdbahn vom Jupiter weiter entfernt hatte, so nahm Römer jene 15′ für die Zeit, welche das Licht braucht, um den Raum zu durchlaufen, um welchen der Abstand der Erde vom Jupiter gewachsen war. Er fand hiernach die Geschwindigkeit des Lichtes zu 41,900 geogr. Meilen in der Secunde. Hiernach braucht das Licht etwa 4^h 10′, um von dem entferntesten Planeten (Neptun), etwa 10 Jahre, um von dem nächsten Fixsterne (61 Cygni), 8′ 13″, um von der Sonne zu uns zu gelangen. — Da sich die Geschwindigkeit des Lichtes mit derjenigen der Erde in ihrer Bahn zusammensetzt, so sieht man die Sterne nicht an ihrem wahren Orte, sondern in der Richtung der Resultante jener beiden Seitengeschwindigkeiten (Aberration). In der Zeit des jährlichen Umlaufes der Erde um die Sonne beschreiben die Sterne eine kleine Ellipse um ihren wahren Ort; für einen Stern im Pole der Ekliptik ist diese Ellipse sehr nahe ein Kreis von 20″,445 scheinbarem Halbmesser (Struve). Die Tangente dieses Winkels giebt das Verhältniss zwischen der Geschwindigkeit des Lichtes und derjenigen der Erde in ihrer Bahn an. Die erstere findet man hieraus gleich 41,518 Meilen, deren 15 auf 1° des Aequators gehen. Neuerdings ist es französischen Physikern gelungen, allein durch terrestrische Beobachtungen die Geschwindigkeit des Lichtes zu messen; obgleich das aus der Aberration abgeleitete Resultat eine gröfsere Genauigkeit bietet, so haben die terrestrischen Beobachtungen den Vorzug, auch auf die Messung der Geschwindigkeit des Lichtes in anderen Mitteln, als im leeren Raume oder in Luft, anwendbar zu seyn. In der That ist neuerdings, nach einer schon vor Jahren von Arago vorgeschlagenen Methode, gefunden worden, dass die Geschwindigkeit des Lichtes im Wasser geringer ist als in der Luft, ein entscheidender Beweis gegen die Emissionshypothese, wenn es eines solchen noch bedurft hätte.

§. 3. Die lebendige Kraft einer schwingenden Aethermasse überträgt sich von der Lichtquelle aus nach allen Richtungen hin auf Kugelschalen von immer zunehmender Gröfse, während die Länge der Welle oder der Abstand zweier Kugelflächen, in welchen die Aethertheilchen gleiche Schwingungsphase haben, unveränderlich ist. Es ist klar, dass hiernach die Intensität des Lichtes, welche auf die Flächeneinheit, etwa 1 Quadratdecimeter, trifft, abnehmen muss in demselben Verhältniss, wie die um die Lichtquelle concentrischen Kugelflächen zunehmen. Die Intensität der Beleuchtung verhält sich daher umgekehrt, wie das Quadrat des Abstandes von der Lichtquelle.

Der Sehnerv allein vermittelt uns den Eindruck des Lichts, und der Grad, in welchem unsere Netzhaut afficirt wird, kann uns allein ein Urtheil über die Stärke des Lichts geben, welches von den Lichtquellen ausgeht. Wir kennen zwar noch andere Wirkungen des Lichts und wissen z. B. dass eine mit Chlorsilber überzogene Fläche um so rascher oder in einer gegebenen Zeit um so tiefer geschwärzt wird, je stärker der Grad der Beleuchtung ist. Allein ist es auch bekannt, dass es nicht die nämlichen Strahlen sind, welche auf die Netzhaut und auf Chlorsilber vorzugsweise kräftig wirken. Die Wirkung auf die Netzhaut scheint nicht chemischer Natur zu seyn, und es ist hiernach erklärlich,

dass der Maafsstab für die Messung der beleuchtenden und der chemisch wirkenden Kraft einer Lichtquelle ein verschiedener seyn muss. Die Werkzeuge zu dem ersteren Zweck heifsen Photometer, die für Messung der chemisch zersetzenden Kraft Photographometer.

Das Auge ist nur wenig geeignet zu einer genauen Schätzung des Verhältnisses ungleicher Lichtstärken; weit besser vermag es zu beurtheilen, ob zwei unmittelbar neben einander liegende gleichartige Flächen gleich stark beleuchtet sind, oder nicht, dann wenigstens, wenn beide Lichtquellen gleiche Färbung haben. Auf diese Erfahrung gründet sich das Rumford'sche Photometer, welches am häufigsten zu praktischen Zwecken angewendet wird. Vor einer senkrecht aufgestellten weifsen Papierfläche stehen zwei vollkommen gleiche Holzcylinder. Die beiden zu vergleichenden Lichtquellen werden in einer Horizontalebene so aufgestellt, dass sie die Schatten der beiden Holzcylinder auf die Papierfläche dicht neben einander werfen, und zudem der Schatten der einen Lichtquelle von dem Lichte der andern getroffen wird. Die Stärke dieser Schatten wird nur dann gleich seyn, wenn beide Lichtquellen die Papierfläche gleich stark beleuchten. Ist diese Bedingung erfüllt, und hat man noch dafür gesorgt, dass die Strahlen von beiden Quellen unter gleichem Winkel auf die weifse Fläche fallen (bei einerlei Stärke der Lichtquelle und der nämlichen Entfernung nimmt die Stärke der Beleuchtung von der senkrechten bis zur streifenden Incidenz im Verhältniss des Cosinus des Einfallwinkels ab), so wird die Stärke der Lichtquellen sich gerade verhalten, wie das Quadrat ihres Abstands von der Papierfläche. Bringt eine Argand'sche Lampe im Abstand von 20 Decimeter die nämliche Wirkung hervor, wie eine Stearinkerze im Abstand von 6 Decimeter, so ist das Verhältniss der Lichtstärke wie 400 : 36 oder nahe wie 11 : 1.

Andere photometrische Methoden gründen sich darauf, dass kleine Unterschiede der Beleuchtung, mögen diese nun durch schwache Schatten (Bouguer) oder durch ungleiche Durchsichtigkeit (Bunsen) hervorgebracht seyn, bei einem gewissen Grade intensiver Beleuchtung für die Wahrnehmung verschwinden. Hat man der Fläche, worauf ein kleiner, aber unveränderlicher Helligkeitsunterschied bemerkbar ist, zwei Lichtquellen nach einander so weit genähert, bis jener Unterschied verschwindet, so verhalten sich die Intensitäten dieser Quellen, wie die Quadrate der Abstände von der Fläche. — Es ist übrigens klar, dass die Lichtmenge, welche von einer Quelle ausgeht (absolute Helligkeit), im zusammengesetzten Verhältniss der von der Flächeneinheit ausströmenden Lichtmenge (wirklicher Glanz) und der Gröfse der leuchtenden Fläche steht.

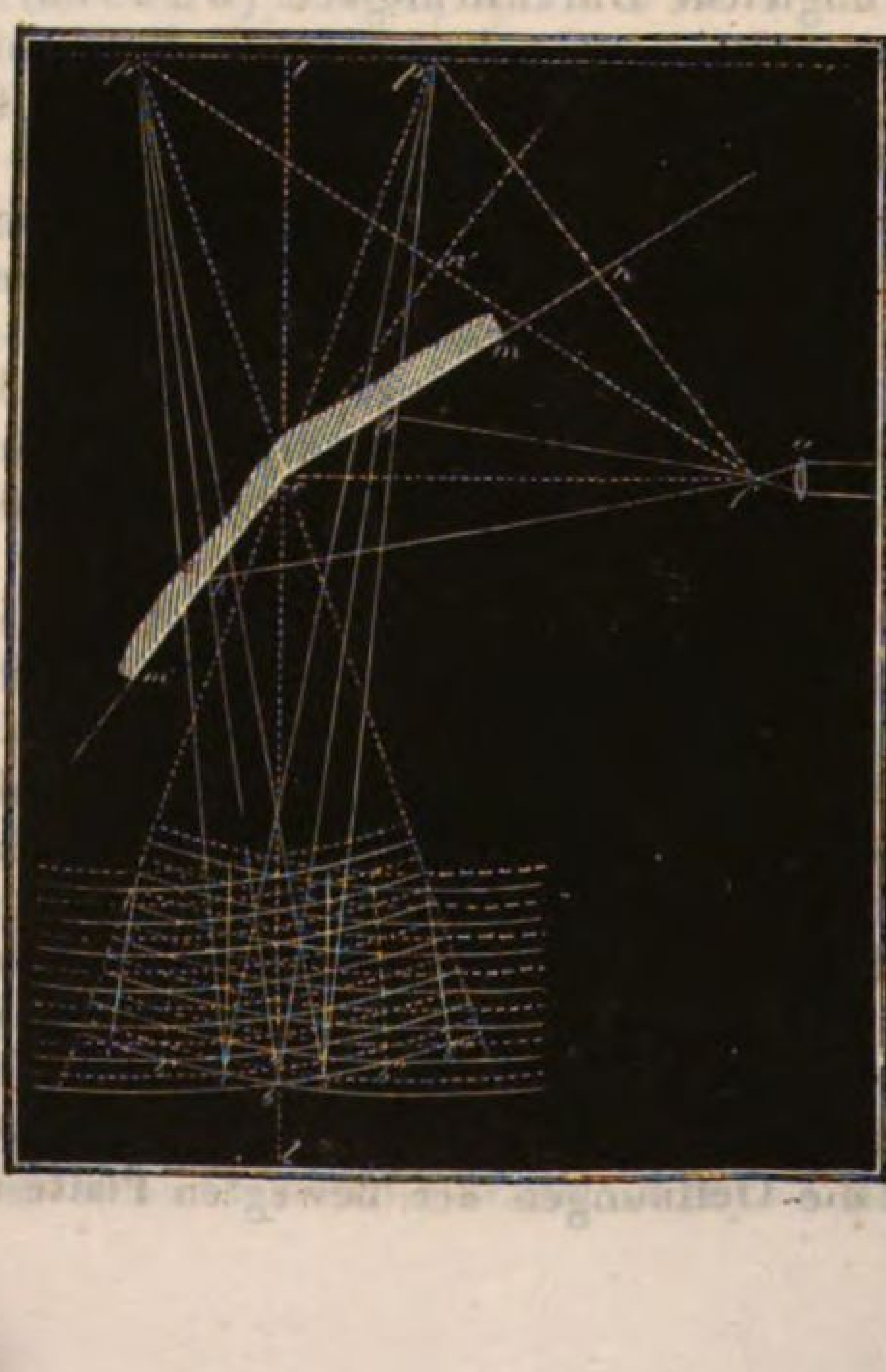
Um eine Lichtquelle (meist das Tageslicht) auf den Grad ihrer chemischen Wirksamkeit zu untersuchen, bringt man eine mit Chlorsilber überzogene Fläche am unteren Ende einer schiefen Ebene an und bedeckt sie mit einem Metallbleche, welches mit mehren horizontal gerichteten Reihen gleich weiter runder Löcher versehen ist, die nach Belieben geschlossen werden können. Längs der schiefen Ebene und über jene erste Platte weg gleitet eine zweite, welche mit Oeffnungen etwa von 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 Millim. Länge versehen ist. Die letztere Platte ist in ein schwarzes Tuch eingefügt, welches mit gleitet, so dass die Lichtstrahlen auf die lichtempfindliche Platte nur so lange schwärzend einwirken können, als die Oeffnungen der bewegten Platte über

die der ruhenden weggehen. Hat die letztere 8 Reihen von je 7 Oeffnungen, und schliefst man nach dem ersten Herabgleiten der oberen Platte die erste, nach dem zweiten Gleiten die zweite der horizontalen Reihen u. s. f. bis zur 8ten, so hat man eine Skale von der einfachen bis zur 512fachen Wirkung. Fixirt man die Wirkung (s. Art. Lichtbilder), so hat man einen Maafsstab, um die chemische Kraft anderer Lichtquellen oder der Tageshelle zu anderen Zeiten vergleichen zu können (Claudet).

§. 4. Unter allen Erscheinungen, welche auf die Wellentheorie des Lichts hinführen, sind es namentlich die zahlreichen und zum Theil sehr prachtvollen Phänomene der Interferenz und Beugung des Lichts, welche die Annahme jener Theorie zur unabweisbaren Nothwendigkeit gemacht haben. Es sind dies Erscheinungen, welche eintreten, wenn Wellenzüge, von verschiedenen Quellen herkommend, sich begegnen, sich kreuzen, oder wenn sie, durch Hindernisse aufgehalten, nur theilweise sich fortzupflanzen vermögen.

Gesetzt, es gehen von dem Lichtpunkte f (Fig. 246) Strahlen nach den beiden Spiegeln mc und $m'c$, welche einen sehr stumpfen Winkel mit einander bilden, so werden sie so zurückgeworfen, als gingen sie von den beiden nahe an einander liegenden Punkten p und p' aus. Die Figur stellt einen Theil der den beiden zurückgeworfenen Strahlen zugehörenden Wellensysteme dar. Die ausgezogenen Kreisbogen stehen um eine Wellenlänge von einander ab, die Aethertheilchen befinden sich in denselben in einerlei Phase, wogegen die in den punktirten Bogen befindlichen Theilchen im nämlichen Augenblicke in der gerade entgegengesetzten Phase schwingen. — In allen Punkten, in welchen sich Wellen gleicher Phase begegnen — also in den Durchschnittspunkten zweier ausgezogener oder zweier punktirter Bogen —, wird Verstärkung der Bewegung und somit der Lichtintensität eintreten. In allen Punkten dagegen, in welchen sich Wellen entgegengesetzter Phase begegnen, findet Schwächung des Lichts statt, oder vollständige Aufhebung, wofern beide Wellensysteme gleiche lebendige Kraft besitzen. Betrachtet man die Stelle, in welcher die zurückgeworfenen Strahlen sich kreuzen, mit der Loupe, so gewahrt man bei b (Fig. 246) einen hellen, rechts und links bei s und s' zwei dunkle Streifen, auf welche bei b' und b'' wieder helle Fransen folgen u. s. f, eine Er-

Fig. 246.



scheinung, deren Erklärung durch die Emissionstheorie nicht gelingt. — Fresnel vermochte selbst die Länge einer Lichtwelle mit grofser Annäherung aus der eben beschriebenen Erscheinung abzuleiten. Es war zu dem Ende nöthig, den Abstand $s s'$ der beiden ersten schwarzen Streifen genau zu messen, und eben so den Abstand $p p'$ der beiden Lichtpunkte und ihre Entfernung $a b = p' b$ von der hellen Mittelfranse in b. Nennt man den Winkel $p b p'$, welcher dem Winkel $b s o$ gleich ist, α, so ist $\frac{s s'}{2 \cdot \cos. \frac{\alpha}{2}} = s b$, und $s b \cdot \sin. \alpha = \frac{s s' \sin. \alpha}{2 \cos. \frac{\alpha}{2}} = s s' \sin. \cdot \frac{\alpha}{2}$ ist der halben Wellenlänge gleich. Betrachtet man die Erscheinung nach einander durch ein rothes, gelbes, grünes, blaues oder violettes Glas, oder setzt man, was auf dasselbe hinausläuft, diese Gläser bei f ein, so dass nur die genannten Lichtgattungen auf die Spiegel fallen können, so sieht man den Abstand $s s'$ nach und nach kleiner werden. In violettem Licht ist er beinahe nur halb so grofs als im rothen. Da nun die Wellenlänge $\lambda = 2 \cdot s s' \cdot \sin. \frac{\alpha}{2}$, und da der Winkel α ungeändert geblieben ist, so beweist dies, dass die Wellen der verschiedenen Farben von ungleicher Länge sind, die der violetten nahezu halb so lang als die der rothen Strahlen. — Nimmt man die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Farbenstrahlen im leeren Raume, oder die hiervon wenig verschiedenen in der Luft als gleich an, so drückt das Verhältniss der Wellenlängen zugleich das der Schwingungsdauer derjenigen Aethertheilchen aus, welche die verschiedenen Farbenstrahlen fortpflanzen. Wie die Höhe und Tiefe der Töne allein von der ungleichen Oscillationsdauer materieller Theile, so hängt die Farbe des Lichts ausschliefslich von der Schwingungsdauer der Aethertheilchen ab. Eine bestimmte Oscillationsdauer und eine bestimmte Farbe sind von einander unzertrennlich. Im Sinne der Tonwellen gesprochen, umfasst das Farbenspectrum (vergl. Art. Farbe) eine Octave, die Länge der Lichtwellen wächst vom äufsersten violetten bis zum äufsersten rothen Ende von 0,00035 Mm. bis zu 0,00070 Mm. etwa. Da das Licht in 1 Secunde 41518 Meilen oder 41518 . 7420,7 . 1000 Mm. durchläuft, so macht ein Aethertheilchen, welches rothes Licht fortpflanzt, in einer Secunde etwa 440 Billionen, ein Theilchen, welches violettes Licht fortpflanzt, etwa 880 Billionen Schwingungen.

Wenn man, anstatt einer homogenen Lichtgattung, weifses Licht zu dem oben beschriebenen Interferenzversuch anwendet, so sieht man die ersten dunkeln Streifen nach der Seite, welche der Mittelfranse zugekehrt ist, mit einem rothgelben, auf der entgegengesetzten Seite mit einem blauvioletten Saume eingefasst, da sich die Stellen der gröfsten und kleinsten Lichtintensität der verschiedenen Farbenstrahlen nicht genau decken. Dieser Umstand ist der hauptsächlichste Grund, warum man im weifsen Lichte nur wenige dunkle Streifen sieht. Punkte, welche etwas weiter von der Mitte abstehen, werden immer gleichzeitig von dem Minimum der Intensität einiger Farbenstrahlen und dem Maximum der Lichtstärke von so viel andern Farbenstrahlen getroffen, so dass man überall den Eindruck weifsen Lichtes erhält. Je vollständiger homogen (einfarbig) man die Beleuchtung herzustellen vermag, desto weiter dehnt sich noch das Bereich der Interferenzstreifen zur Rechten

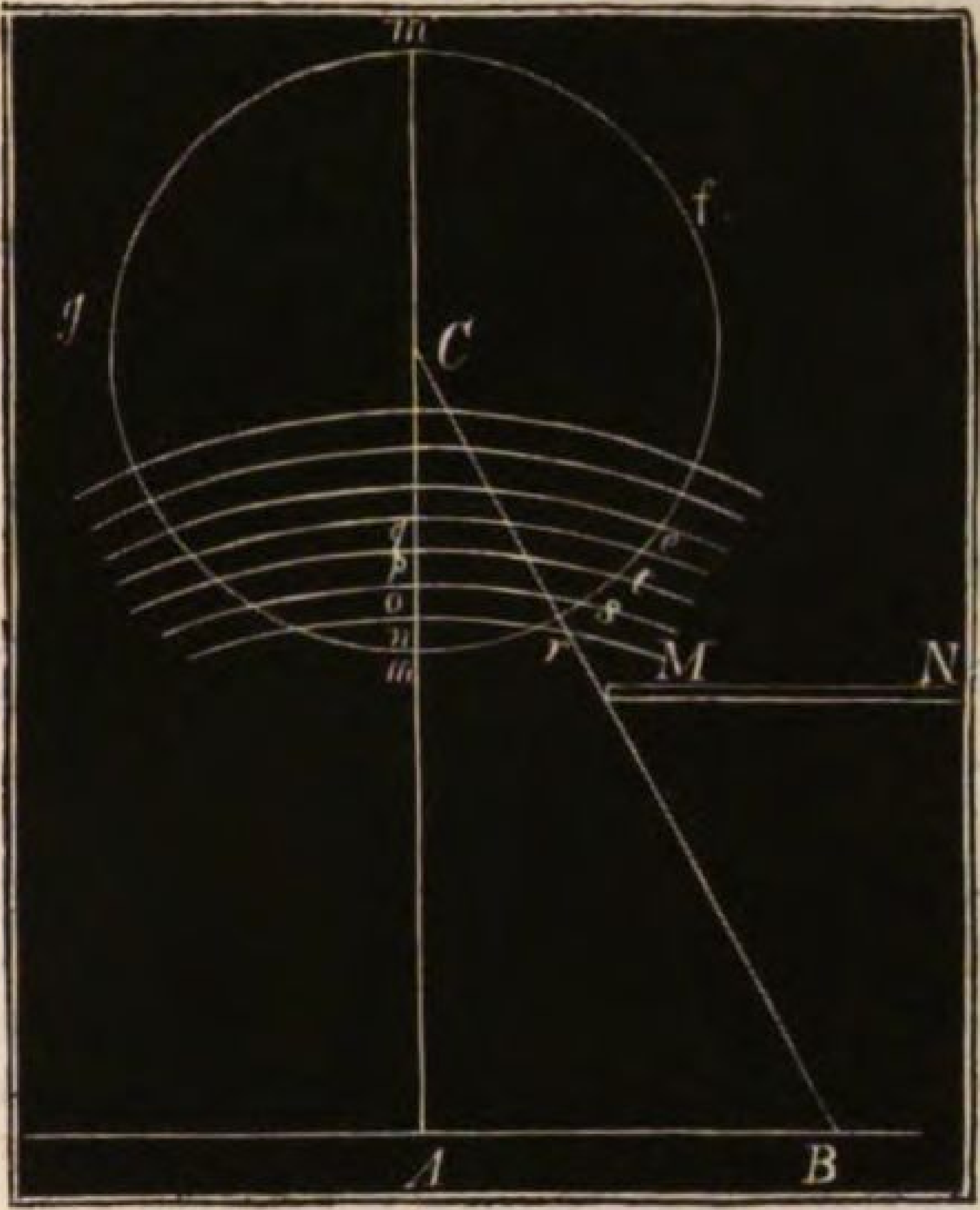
und zur Linken aus. Doch scheint es, als ob auch in homogenem Lichte bei sehr grofsen Gangunterschieden (von mehren Tausend Wellenlängen) vollständige Interferenz nicht mehr zu Stande käme; und es ist in der That kaum denkbar, dass die von einer Quelle ausströmenden Wellen auf lange Zeit hinaus, d. h. während eines merklichen Bruchtheiles einer Secunde, so ähnliche Schwingungszustände behaupten sollten, um sich bei einem späteren Zusammentreffen gerade aufheben zu können. Es ist bei weitem wahrscheinlicher, dass die Bahnen der vibrirenden Theilchen der Lichtquelle allmälig ihre Lage ändern, ähnlich, wie dies bei den Bahnen-Planeten, freilich in weit gröfseren Zeiträumen, der Fall ist. Während die Erde 100,000 Umläufe vollendet, also in 100,000 Jahren, dreht sich die grofse Axe ihrer Bahn einmal vollständig im Kreise; ein Aethertheilchen macht die nämliche Zahl von Umläufen in dem 5000 Millionsten Theil einer Secunde. — Eine Erscheinung, welche sich ebenfalls mit Leichtigkeit aus dem Zusammenwirken von Wellensystemen verschiedener Phase erklärt, und welche geeignet ist, den Grundsatz der Interferenz ins hellste Licht zu setzen, — die der Newton'schen Farbenringe, ist im Artikel Farbe bereits besprochen worden.

Der oberflächlichen Beobachtung erscheint nichts ausgemachter, als dass das Licht sich nur in gerader Linie fortpflanzt, so dass es an einen Punkt nicht hingelangen kann, wenn auf der geraden Linie zwischen ihm und der Lichtquelle ein undurchsichtiger Körper sich befindet. Zudem scheint diese Eigenschaft wenig verträglich mit der Annahme einer Wellenbewegung in einem elastischen Mittel, in welchem man jedes schwingende Theilchen als neuen Wellenmittelpunkt und somit als neue Lichtquelle betrachten muss. Bei näherer Betrachtung jedoch ergiebt sich einerseits die geradlinige Fortpflanzung, da wo sie wirklich eintritt, als eine nothwendige Folgerung aus dem Grundsatze der Interferenz, andererseits findet man jedoch, dass die geradlinige Fortpflanzung nur ein besonderer Fall ist, dass sie nur statt hat, wo das Licht sich völlig frei verbreiten kann. Die Lichtstrahlen weichen in der That merklich vom geraden Wege ab, wenn sich Hindernisse der Verbreitung darbieten, wenn sie durch enge Oeffnungen dringen, oder an Rändern undurchsichtiger Körper vorübergehen. Die gebeugten Strahlen reichen oft weit in die Gränze des geometrischen (unter Voraussetzung der geradlinigen Fortpflanzung gezogenen) Schattens hinein.

Von der Lichtquelle in C (Fig. 247) sey eine Welle $mefg$ ausgegangen, so ziehen wir, um die Gesammtwirkung dieser Welle auf den Punkt A zu untersuchen, von diesem Punkte, als Mittelpunkt, aus die Kreise nr, os, pt, qe ..., deren Halbmesser immer um die Länge einer halben Lichtwelle weiter wachsen. Es ist hiernach klar, dass der Bewegungszustand, welcher von dem Wellentheile st ausgeht, sich nach A fortpflanzt, dort in dem Augenblicke eintrifft, in welchem der von te ausgehende Bewegungszustand mit der gerade entgegengesetzten Phase ankommt, beide werden sich sonach aufheben, wenn ihnen gleiche lebendige Kraft inne wohnt, und in der That wird st den Wellentheil te kann an Masse übertreffen. Die Schwingungsgeschwindigkeit aber ist ohnehin in allen Theilen der Welle $mefg$ gleich. Noch vollständiger werden sich die Wirkungen der durch die beiden folgenden Kreise abgegränzten Wellenstücke auf den Punkt A aufheben. Nur das centrale Wellenstück mr wird das folgende rs, welches mit entgegengesetzter Phase in A ankommt, an Masse bedeutend übertreffen. Dasselbe

gilt bezüglich des bei m' liegenden Wellentheils, und somit bleibt eine merkliche Wirkung nur in der Nähe der Geraden übrig, welche A mit der Lichtquelle verbindet. Die Wirkungen der seitlichen Theile der Welle $mefg$ auf den Punkt A heben sich in sich auf.

Fig. 247.



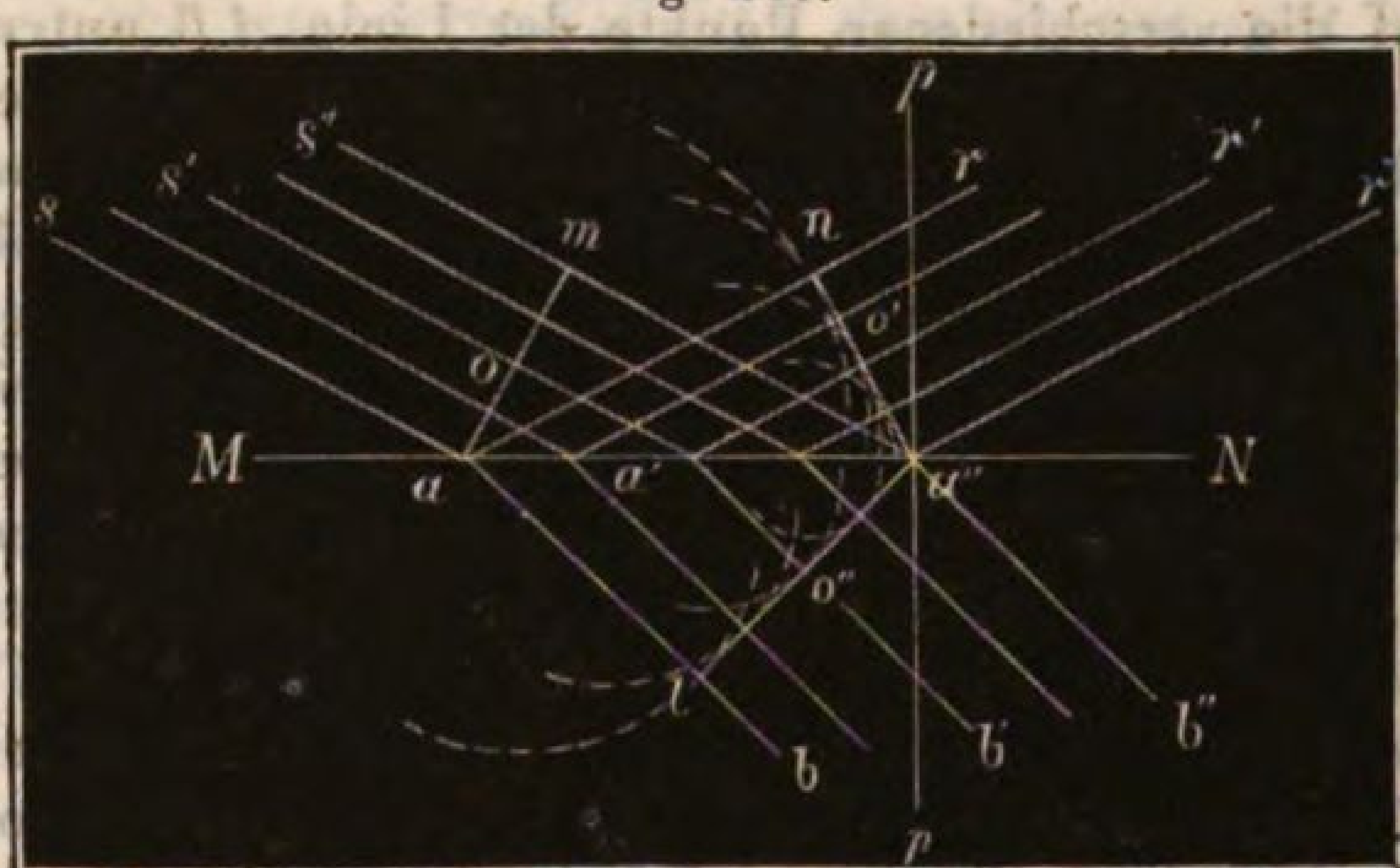
Wüsste man mittelst eines undurchsigtigen Schirmes MN (Fig. 247) nach einander die Wirkung des seitlichen Wellentheils bis e, dann bis t, bis s u. s. f. auf den Punkt A zu hemmen, so müsste man in demselben abwechselnd gröſsere oder geringere Lichtintensität wahrnehmen, je nachdem zuletzt ein Wellenstück, welches mit negativer Phase in A ankommt, oder ein entgegengesetztes durch den Schirm abgefangen worden wäre. Diese Abwechslungen sind jedoch nur merklich, wenn der vorrückende Schirm in der Nähe der geraden Verbindungslinie zwischen A und der Lichtquelle sich befindet, sey es, dass er diese Linie noch nicht erreicht, oder sie eben überschritten hat. Da es für das Resultat ganz gleichgültig seyn muss, ob man den Schirm MN verschiebt und die Wirkung auf den Punkt A betrachtet, oder MN unverrückt lässt, dagegen die Wirkung auf die verschiedenen Punkte der Linie AB untersucht, so wird man hier, und namentlich deutlich in der Nähe der Gränze des geometrischen Schattens abwechselnd helle und dunkle Fransen wahrnehmen. Im Schatten lassen sie sich leichter beobachten, als auf der Lichtseite, weil auf der letzteren das grellere Licht das Auge weniger geeignet macht, Intensitätsunterschiede wahrzunehmen. Die Fransen werden von der geometrischen Schattengränze aus nach beiden Seiten hin immer feiner; im weiſsen Lichte beobachtet man weit weniger, als in homogener Beleuchtung, aus einem Grunde, der bei der Beschreibung der Spiegelinterferenzfransen hinlänglich erörtert wurde.

Aehnliche Fransen beobachtet man im geometrischen Schatten feiner undurchsichtiger Körper (z. B. eines Haares), besonders prachtvoll und mannigfaltig gestalten sich die Beugungserscheinungen beim Durchgang des Lichtes durch enge Oeffnungen, feine Spalten u. dgl. namentlich, wenn man Sonnenlicht anwendet und die Erscheinungen mit dem Fernrohr betrachtet. — Wir gedenken hier besonders nur noch der Farbenbilder, welche man erhält, wenn man ein Fernrohr im dunkeln Zimmer nach einer durch Sonnenlicht erleuchteten Spalte richtet und vor dem Objectivglase ein feines Gitter (Linien mit Diamant auf Glas geritzt, bis zu 500 auf den Millimeter) anbringt (Fraunhofer). Man erblickt in der Mitte des Feldes die helle Spalte und von ihr durch dunkle Räume getrennt rechts und links Farbenbilder von so homogener Färbung, dass die Fraunhofer'schen Linien deutlich hervor-

treten. Das Violett liegt der Mitte zunächst, das Roth am Entferntesten, es verhalten sich die Sinusse (für kleine Winkel also auch die Bogen) der Neigungswinkel der verschiedenen Farbenstrahlen gegen die Mittellinie, wie die ihnen eigenen Wellenlängen. Das Gitterspectrum unterscheidet sich hiernach von dem prismatischen Farbenbilde, in welchem die Farbenräume keineswegs in Verhältniss der Wellenlängen wachsen, sondern die brechbaren Theile stark aus einander gezogen erscheinen. Weder die Ablenkung eines Strahles durch das Prisma, noch der Brechungscoefficient stehen in einer einfachen Beziehung zur Wellenlänge. — Das Fraunhofer'sche Gitter kann, wie das Prisma (vergl. Art. Farbe), zur Analyse zusammengesetzten Lichtes dienen, doch ist das Gitterspectrum weniger lichtstark. Man wird das Gitter anwenden, wenn die Analyse Aufschluss über die Wellenlänge der vorhandenen Lichtgattungen geben soll, das Prisma, wenn es sich um deren Brechbarkeit handelt. — Auch zur Messung der wahren Länge der Lichtwellen kennt man keinen besseren Apparat, als den oben beschriebenen. Der Abstand zweier Gitterlinien, multiplicirt mit dem Sinus des Neigungswinkels des Farbenstrahls im Gitterspectrum gegen die Mittellinie, ist unmittelbar der Wellenlänge gleich. Auf diesem Wege sind die den 7 Fraunhofer'schen Hauptlinien entsprechenden Wellenlängen, welche bereits im Art. Farbe mitgetheilt sind, gefunden.

§. 5. Wenn ein Lichtstrahl auf die ebene Gränzfläche zweier durchsichtigen isophanen Mittel trifft, in welchen der Aether nicht vollkommen gleiche Beschaffenheit hat, so giebt er einen Theil seiner Bewegungsgröſse an den Aether im zweiten Mittel ab, ein anderer Theil aber geht nach dem Gesetz der elastischen Zurückwerfung von der Gränzfläche ins erste Mittel zurück. Es seyen sa, $s'a'$, $s''a''$ (Fig. 248) parallele Elementarstrahlen des auf MN auftreffenden Strahlenbündels, also moa die diesem Strahle zukommende ebene Welle, so sieht man, dass die verschiedenen Punkte derselben die Gränzfläche MN nicht gleichzeitig erreichen. Jeder Punkt, der dahin gelangt, kann als der Mittelpunkt einer Elementarwelle angesehen werden, die sich zum Theil ins erste, zum andern Theil ins zweite Mittel verbreitet. Diese Verbreitung geschieht in beiden Mitteln nicht mit gleicher Geschwindigkeit. Nehmen wir die Geschwindigkeit im zweiten Mittel geringer, etwa nur zu $^3/_4$ von der im ersten an, so werden, bis der Punkt m der einfallenden Welle nach a'' gelangt ist, sich von a aus eine Welle vom Halbmesser $an = ma''$ im ersten, vom Halbmesser $al = {}^3/_4\, ma''$ im zweiten Mittel, sodann von a' aus eine Welle vom Halbmesser $a'o' = ma'' - a'o$ im ersten und $ao'' = {}^3/_4\, a'o'$ im zweiten Mittel verbreitet haben. Eine solche Elementarwelle hat keinen merklichen Lichteffect, dieser ist nur

Fig. 248.



da bemerkbar, wo viele solcher Elementarwellen zusammenwirken, was im ersten Mittel längs der Linie $a''n$, im zweiten Mittel längs der Linie $a''l$ der Fall ist. Diese Linien geben daher die Lagen der ebenen Welle an, in welche sich die einfallende Welle am getheilt hat; senkrecht zu diesen Wellen läuft die Richtung der entsprechenden Lichtstrahlen. Zieht man im Punkte a'' eine Senkrechte pp' (Einfallsloth) zu der ebenen Trennungsfläche beider Mittel, so machen, wie aus der Gleichheit der Dreiecke $aa''m$ und $aa''n$ hervorgeht, die einfallenden und zurückgeworfenen Wellen, also auch die zugehörigen Strahlen, gleiche Winkel mit dem Lothe. Der Einfallwinkel $pa''s''$ ist dem Zurückwerfungswinkel $pa''r''$ gleich. Nennen wir die Ebene, welche durch den Strahl und das Loth geht, also senkrecht auf MN und der Wellebene am steht, die Einfallsebene, so ist auch die reflectirte Welle $a''n$ zu ihr senkrecht, oder der zurückgeworfene Strahl liegt in der Einfallsebene.

Auch der ins zweite Mittel übergehende Strahl liegt in der Einfallsebene, er macht jedoch mit dem Loth nicht den nämlichen Winkel, wie der einfallende Strahl. Er ist von seiner vorherigen Richtung abgelenkt oder gebrochen. Der Einfallwinkel $pa''s''$ ist dem Winkel maa'', der Brechungswinkel $pa''b''$ dem Winkel $la''a$ gleich. Nimmt man aa'' zur Einheit, so sind ma'' und al den Fortpflanzungsgeschwindigkeiten in beiden Mitteln proportional und den Sinussen der betreffenden Winkel gleich. Da in isophanen (unkrystallinischen) Mitteln die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nach allen Richtungen hin gleich ist, so muss demnach, wenn man den Einfallwinkel i, den Brechungswinkel r nennt, wie auch der Einfallwinkel wechseln möge, für zwei bestimmte Mittel $\frac{\sin. i}{\sin. r} = n$ eine beständige Gröſse seyn. Nimmt man den leeren Raum als das erste Mittel, so heiſst n das (absolute) Brechungsverhältniss des zweiten Mittels; dieser Coefficient ist für alle bekannten Körper gröſser als 1, oder es ist in allen die Geschwindigkeit des Lichts geringer als im leeren Raume. Je geringer diese Geschwindigkeit ist, desto mehr wird der einfallende Strahl von seiner Bahn abgelenkt und dem Lothe genähert, desto stärker brechend ist das Mittel. — Wenn ein Strahl aus einem stärker brechenden Mittel in ein anderes von geringerer Brechkraft übergeht, so ist der Sinus des Einfallwinkels mit dem relativen Brechungscoefficienten zu multipliciren, um den Sinus des Brechungswinkels zu erhalten. Von da an, wo dies Product $= 1$, oder der Brechungswinkel $= 90^0$ geworden ist, hört die Möglichkeit des Uebergangs ins zweite Mittel auf; der Strahl wird dann vollständig zurückgeworfen (totale Reflexion). An der Hypothenusenfläche eines rechtwinkligen Glasprismas kann man diese Erscheinung beobachten. Die Luftbilder (*fata morgana*) beruhen auf einer solchen vollständigen Spiegelung an dünnern Luftschichten.

Die Intensitäten des reflectirten und gebrochenen Strahls zusammengenommen würden der Intensität des einfallenden Lichts genau gleich seyn, wenn die oben ausgesprochenen Bedingungen vollkommen durchsichtiger Mittel mit ganz ebenen Gränzflächen in der Natur sich vorfänden. Die kleinen Unebenheiten an der Oberfläche geben Veranlassung zu einer unregelmäſsigen Zurückwerfung nach allen Richtungen hin (Zerstreuung). Der Lichtverlust, welcher aus der unvoll-

kommenen Durchsichtigkeit der Körper entsteht, hat bis jetzt nur einen Namen (Absorption), aber noch keine genügende Erklärung erhalten. Ist das zweite Mittel ein undurchsichtiges, so kann man den Weg des gebrochenen Strahls nicht verfolgen, da er schon in einer äufserst dünnen Schicht gänzlich absorbirt wird.

Ein Lichtstrahl, welcher auf eine krumme Oberfläche zweier durchsichtigen Mittel trifft, wird zurückgeworfen und gebrochen, als wenn dies von einer ebenen Fläche geschähe, welche die krumme Oberfläche da berührt, wo der Strahl auffällt.

Im Artikel Farbe ist auf die ungleiche Brechbarkeit der verschiedenen Farbenstrahlen aufmerksam gemacht und das prismatische Farbenbild in optischer Beziehung beschrieben worden. Die gröfsere Brechbarkeit der violetten Strahlen beweist, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der kürzeren Lichtwellen beim Uebergang in ein stärker brechendes Mittel in gröfserem Verhältnisse abnimmt, als die der längeren Wellen des rothen Lichts. Nimmt man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit aller Farbenstrahlen im leeren Raume, also nahezu auch in der Luft als gleich an, so drücken die Brechungscoefficienten für irgend eine Substanz auch das Verhältniss der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Farbenstrahlen aus. Da die Oscillationsdauer keine Aenderung erleidet, so verkürzen sich die Wellenlängen im Verhältniss der Brechungscoefficienten zur Einheit. Für die sieben Fraunhofer'schen Hauptlinien und für Flintgas erhält man z. B.

Strahlen	Wellenlängen in der Luft	Brechungscoefficient im Flintglase	Wellenlängen im Flintglase
B	0,000688 Mm.	1,627749	0,000423 Mm.
C	0,000656 »	1,629681	0,000403 »
D	0,000589 »	1,635036	0,000360 »
E	0,000526 »	1,642024	0,000320 »
F	0,000484 »	1,648260	0,000294 »
G	0,000429 »	1,660285	0,000258 »
H	0,000393 »	1,671062	0,000235 »

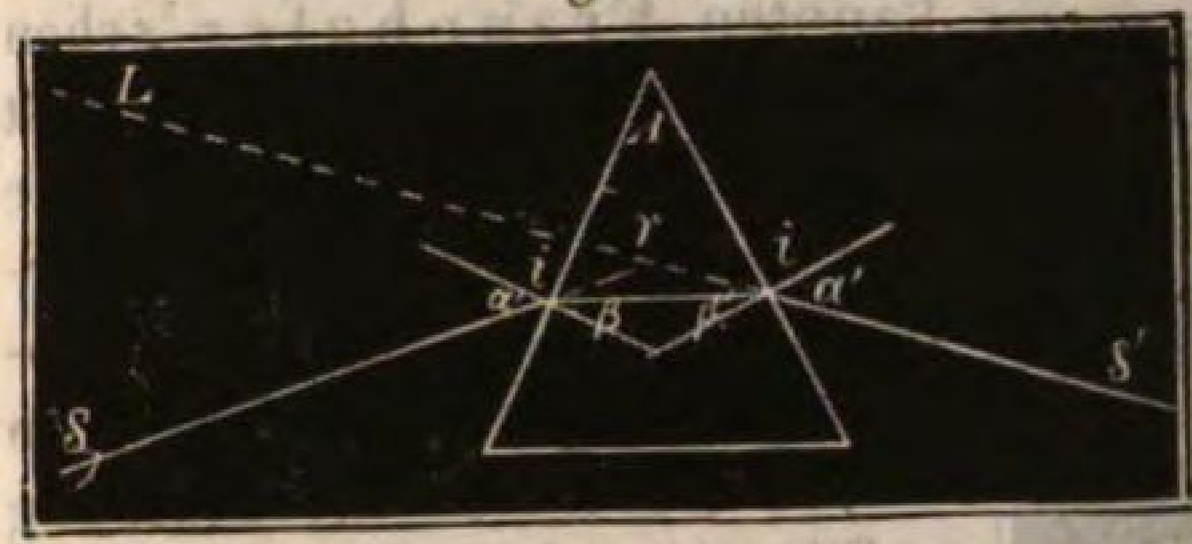
Ein durchsichtiger Körper, sey er starr, tropfbar flüssig oder gasförmig, welcher zwei ebene, nicht parallele Gränzflächen hat, durch welche ein Lichtstrahl ein- und austreten kann, heifst im optischen Sinne ein Prisma, und wenn der Strahl durch eine sphärische Gränzfläche ein- und durch eine solche austritt, eine sphärische Linse. Das Verständniss des Baues der optischen Instrumente, insbesondere des Mikroskopes und Fernrohrs, beruht fast ausschliefslich auf der Kenntniss der Gesetze der Lichtbrechung in Prismen und Linsengläsern. Wir beschränken uns hier, die Brechung in Prismen insoweit zu betrachten, als nöthig ist, um die Methoden der Bestimmung der Brechungscoefficienten zu erläutern.

Da dieser Coefficient für jeden Einfallwinkel der nämliche ist, so lange nur die chemische Zusammensetzung und die Temperatur eines Körpers ungeändert bleiben, so genügt es zu seiner Messung, einen Einfallwinkel und zugehörigen Brechungswinkel mit grofser Genauigkeit zu kennen. Diese Messungen können aber auf keine andere Weise bequemer ausgeführt werden, als an dem Prisma.

Ein Strahl si (Fig. 249) wird an der ersten Fläche des Prismas gebrochen, so dass $sin.\ \alpha = n\ sin.\ \beta$, wenn n das Brechungsverhältniss der Substanz ist; an der zweiten Fläche, bei i', erfolgt abermals eine

Brechung, so dass $\sin. \alpha' = n \sin. \beta'$. Die Ablenkung von seiner ursprünglichen Richtung, welche der Lichtstrahl bei dieser zweimaligen Brechung erfährt, ist $s\,r\,L$ oder $D = \alpha - \beta + \alpha' - \beta'$ und, weil $\beta + \beta'$ dem brechenden Winkel A des Prismas stets gleich ist, $D = \alpha + \alpha' - D$. Diese Totalablenkung wird am kleinsten, wenn der Strahl so auffällt, dass $\alpha = \alpha'$, also auch $\beta = \beta'$. Es ist dann $D = 2\alpha - A$ oder $\alpha = \frac{A + D}{2}$ und $2\beta = A$ oder $\beta = \frac{A}{2}$, also das Brechungsverhältniss:

Fig. 249.

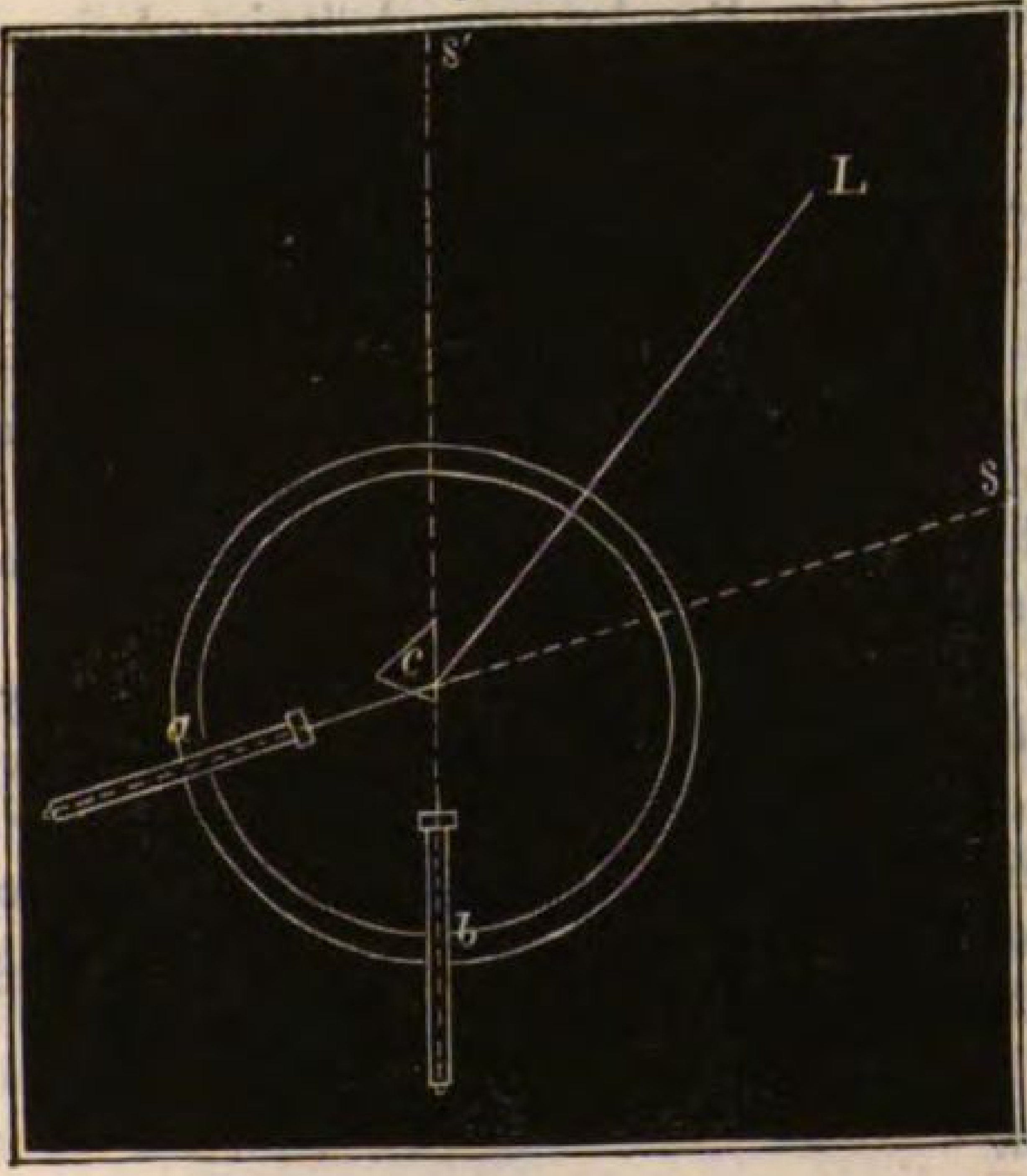


$$n = \frac{\sin. \alpha}{\sin. \beta} = \frac{\sin. \frac{A + D}{2}}{\sin. \frac{A}{2}}.$$

Man sieht hieraus, wie es, um das Brechungsverhältniss eines Farbenstrahls zu finden, nur erforderlich ist, den brechenden Winkel eines Prismas und die kleinste Ablenkung zu messen, welche jener Strahl durch das Prisma erleidet. Beide Gröfsen lassen sich mit grofser Schärfe bestimmen.

Die Messung des brechenden Winkels geschieht nach dem Princip des Wollaston'schen Goniometers, durch Spiegelung. Auf die horizontal gerichtete Alhidade eines Repetitionstheodoliten wird das Prisma so aufgestellt, dass die brechenden Flächen senkrecht, die brechende Kante nahe über den Mittelpunkt der Theilung zu stehen kommen. In einem fest aufgestellten Fernrohre beobachtet man das Spiegelbild eines fernen Gegenstandes zuerst in der einen, sodann in der andern brechenden Fläche. Der Winkel, um welchen man die Alhidade gedreht hat, ergänzt den brechenden Winkel des Prismas zu zwei Rechten. Bei genauen Messungen repetirt man dieses Verfahren oft genug, um den brechenden Winkel auf 1 Secunde genau zu erhalten.

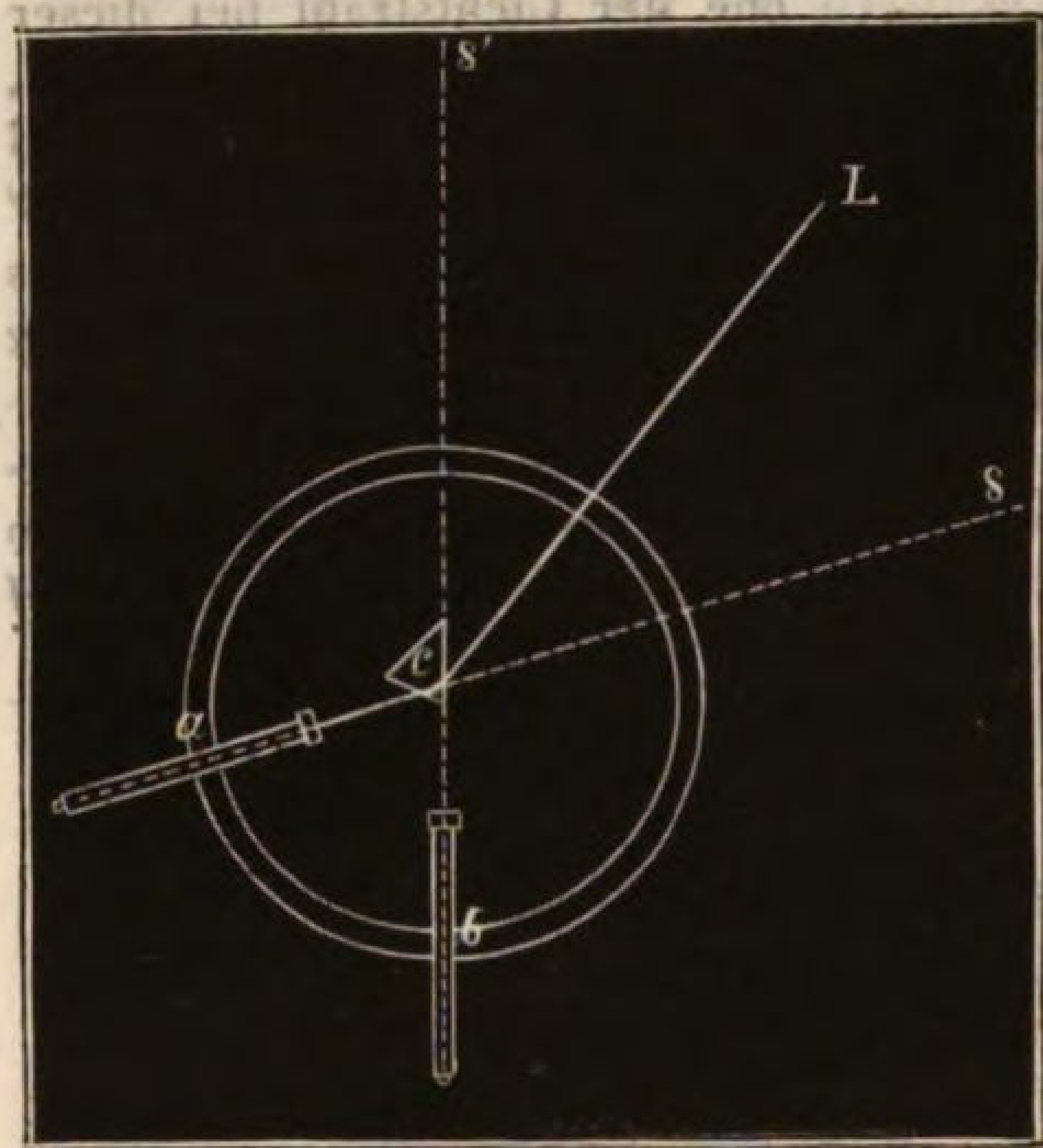
Fig. 250.



Die Messung der kleinsten Ablenkung geschieht mittelst einer ganz ähnlichen Vorrichtung, nur dass das excentrisch angebrachte Fernrohr (Fig. 250) sich mit besonderen Nonien an der Theilung des Theodolitkreises herbewegt. Ein durch den Heliostaten durch eine feine Verticalspalte in horizontaler Richtung ins dunkle Zimmer gesendeter Lichtstrahl

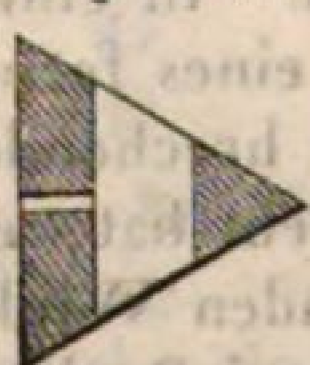
fällt auf das Prisma, und man erblickt im Fernrohr das prismatische Farbenbild mit den bekannten Fraunhofer'schen Linien. Man hat zunächst Fernrohr und Prisma in die Lage zu bringen, dass der Farbenstrahl, dessen Brechungsverhältniss gefunden werden soll, die kleinste Ablenkung erfährt, sodann liest man die Nonien ab, dreht das Prisma um zwei rechte Winkel und bringt das Fernrohr in die Lage *b*, so dass man die kleinste Ablenkung des nämlichen Farbenstrahls, aber nach der entgegengesetzten Seite, beobachtet. Der gemessene Bogen *ab* ist gleich $2D$. Man kann die Gröfse ebenfalls durch mehrmalige Repetition genauer erhalten und dann aus den Werthen A und D das Brechungsverhältniss n des betreffenden Farbenstrahls nach der oben gegebenen Formel berechnen.

Fig. 251.



Um die Brechungsverhältnisse tropfbar flüssiger Körper zu messen, werden diese in Hohlprismen eingeschlossen, deren brechende Flächen durch Spiegelplatten gebildet sind. Am besten dienen Glasprismen, welche, wie Fig. 252 andeutet, durchbohrt sind, und auf deren Seitenflächen die Spiegelplatten mittelst Metallfassungen aufgepresst werden. — Man muss sich vor dem Gebrauche eines solchen Prismas versichern, ob die Spiegelplatten für sich schon eine brechende Wirkung äufsern und wie grofs dieselbe ist, um sie bei jeder folgenden Messung in Rechnung bringen zu können.

Fig. 252.



Um die Messung der Brechungsverhältnisse bei verschiedenen Temperaturen ausführen zu können, hat Rudberg[1]) die Prismen mit zwei Hüllen von Blech umgeben, zwischen welchen ein constanter Strom heifser Wasserdämpfe durchgeleitet wurde, während ein in den inneren Raum reichendes Thermometer die hierdurch hergestellte Temperatur des Prismas angab und Fenster von Glimmerscheiben dem Lichtstrahl den Durchgang gestatteten. Bei der Rechnung muss hier eine Reduction eintreten, weil das Prisma von verdünnter Luft umgeben ist und das Licht aus dieser noch in die dichtere Luft des umgebenden Raumes übergeht.

Rudberg hat diese Methode nur auf starre Körper angewendet, bei tropfbar flüssigen, bei welchen es so äufserst wünschenswerth wäre, die Aenderung der Brechungscoefficienten mit der Temperatur zu erfahren, dürften die eintretenden Strömungen die genaue Beobachtung hindern, und es darum rathsam seyn, hohe Sommer- und niedrige Wintertemperaturen zu dem gedachten Zwecke zu benutzen.

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXVI, S. 291.

Die Brechung und Zerstreuung des Lichtes durch luftförmige Körper ist zu gering, als dass man bei der Messung der Ablenkung auf die verschiedenen Farbenstrahlen Rücksicht zu nehmen hätte. Nur mit einem Prisma tt' (Fig. 253) von etwa 150° brechendem Winkel erhält man eine einigermaafsen merkliche Ablenkung. Arago und Biot fanden, indem sie ein solches Prisma luftleer machten und in der oben angegebenen Weise die kleinste Ablenkung beobachteten, den Brechungscoefficienten der atmosphärischen Luft und sodann in ähnlicher Weise den Brechungscoefficienten einiger anderen Gase. Es ergab sich, dass nicht der Brechungscoefficient n, sondern die Gröfse $n^2 - 1$, welche den Namen der **brechenden Kraft** führt, bei dem nämlichen Gase der Dichte d proportional wächst, dass also die Gröfse $\frac{n^2-1}{d}$, oder das **specifische Brechungsvermögen** eine constante Gröfse ist.

Fig. 253.



Dulong gründete hierauf eine bequeme und zugleich genaue Methode, die Brechungsverhältnisse einer grofsen Reihe von Gasen zu bestimmen. Das Prisma des Apparates (Fig. 253) wurde erst mit trockener atmosphärischer Luft gefüllt und ein Fernrohr so befestigt, dass ein Visirpunkt, durch das Prisma gesehen, hinter dem Faden des Fernrohres einstand. Alsdann wurden der Reihe nach verschiedene andere Gase eingefüllt und ihre Dichte so lange geändert, bis der Visirpunkt wieder hinter den Faden fiel. Aus dem Brechungsvermögen B der Luft, den Dichten d und d' der erst eingefüllten trockenen Luft und des nachher eingefüllten Gases konnte das specif. Brechungsvermögen B' dieses letzteren berechnet werden, $B' = \frac{d}{d'} B$, und wenn die Dichte des nämlichen Gases bei 0° und 0,76^{m} Druck $= d_0$ ist, so ist unter diesen Umständen die brechende Kraft $= B' d_0$ und endlich das Brechungsverhältniss $n' = \sqrt{1 + B' d_0}$.

Im Allgemeinen brechen zwar die Körper von gröfserem specif. Gewicht das Licht stärker, jedoch sind keineswegs die specif. Brechungsvermögen aller Körper gleich. Die bekannten Werthe fallen zwischen die Gränzen 0,1 und 3,1, wozu hier einige Beispiele folgen:

Flussspath . . .	0,3426	Ammoniak . . .	1,0032
Sauerstoff . . .	0,3799	Alkohol	1,0121
Luft	0,4528	Schwefelkohlenstoff	1,4200
Kronglas . . .	0,5436	Schwefel . . .	2,2000
Regenwasser . .	0,7847	Phosphor . . .	2,8857
Flintglas . . .	0,7986	Wasserstoff . .	3,0953

Merkwürdiger Weise sind es kohlenstoff-, schwefel-, phosphor- und wasserstoffhaltige, also vorzugsweise verbrennliche Substanzen, welche die gröfsten Brechungsvermögen besitzen.

Im Allgemeinen ist zwar mit einem grofsen Brechungscoefficienten eine starke Zerstreuung verbunden. Keineswegs aber ist der Unterschied dn zwischen der Ablenkung des violetten und der des rothen Strahles immer der Ablenkung des mittleren gelben Strahles oder der Gröfse $n - 1$ proportional, wie Newton irrthümlich annahm. Gerade darauf,

dass der Quotient $\frac{dn}{n-1}$ bei verschiedenen Körpern einen ungleichen Werth annimmt, beruht die Möglichkeit der Construction achromatischer Prismen und Linsen. Die Werthe des Quotienten $\frac{dn}{n-1}$ oder der zerstreuenden Kraft liegen bei den bis jetzt untersuchten Körpern zwischen den Gränzen 0,02 bis 0,14, wie folgende Beispiele zeigen:

Flussspath .	0,022	Flintglas . .	0,048
Alkohol . .	0,029	Nelkenöl . .	0,060
Kronglas . .	0,033	Anisöl . .	0,077
Wasser . .	0,036	Phosphor . .	0,128
Diamant . .	0,038	Schwefel . .	0,130
Salzsäuregas .	0,043	Cassiaöl . .	0,139

Die Räume, welche von den verschiedenen Farbenstrahlen eingenommen werden, sind in den Spectren verschiedener Prismen keineswegs proportional, im Kronglasspectrum z. B. nimmt der blaue brechbarere Theil einen verhältnissmäſsig kleineren Raum ein, als im Flintglasspectrum.

Beim Uebergange aus der Gasform in den tropfbar-flüssigen und starren Zustand bleibt das specif. Brechungsvermögen nicht ungeändert, es scheint stets zuzunehmen. So hat man z. B.

	Wasser.	Aether.
Dampf	0,7316	0,912
tropfbar-flüssig .	0,785	1,148
starr	0,782	

Ob das Brechungsvermögen des Eises wirklich kleiner sey, als das des Wassers lässt sich bei den schwankenden Angaben über die Dichte dieses Körpers nicht mit Sicherheit entscheiden. Jedenfalls ist es von dem des Wassers wenig verschieden.

Die Frage, in welchem Zusammenhange das Brechungsvermögen der Verbindung mit demjenigen der Bestandtheile stehe, ist eine noch ungelöste. Wenn man das specif. Brechungsvermögen als eine den Atomen inwohnende Eigenschaft betrachtet, so muss, wenn eine Verbindung ohne Verdichtung Statt hat, die Summe der Producte aus den Gewichtsmengen der Bestandtheile in die resp. Brechungsvermögen, dividirt durch das Gewicht der Verbindung, dem specif. Brechungsvermögen der letzteren gleich seyn. Bei Gasen z. B., welche sich in einfachen Raumverhältnissen verbinden, braucht man nur die absoluten Brechungsvermögen für jeden einzelnen Raumtheil zu addiren und die Summe durch das Volumen der Verbindung zu dividiren. Bei bloſsen Gemengen stimmt die so berechnete brechende Kraft mit der beobachteten, bei chemisehen Verbindungen trifft dies indess nicht genau ein, wie die folgenden Beispiele zeigen:

	brechende Kraft	
	berechnet	beobachtet
Atmosphärische Luft	0,000589	0,000589
Stickstoffoxyd . .	0,000572	0,000606
Salzsäuregas . . .	0,000911	0,000899
Blausäuregas . . .	0,000972	0,000903
Ammoniak	0,000716	0,000771
Wasserdampf . . .	0,000549	0,000589
Stickoxydulgas . .	0,000872	0,001007
Chloräthylgas . . .	0,002031	0,002192

Bei denjenigen Verbindungen, bei welchen eine Verdichtung eintritt, ist, wie man sieht, das berechnete Brechungsvermögen immer kleiner, als das beobachtete Die nämliche Wahrnehmung kann man bei Mischungen von Flüssigkeiten machen, bei welchen Verdichtung stattfindet. Unter den Mischungen von Alkohol ($n = 1,3633$) und Wasser ($n = 1,3340$) hat diejenige aus 1 Aeq. Alkohol und 1 Aeq. Wasser das gröfste Brechungsverhältniss ($n = 1,3662$). Die berechnete Dichte dieser Mischung ist in der beobachteten 1,023 mal, das berechnete Brechungsvermögen in dem beobachteten dagegen 1,075 mal enthalten. Aehnliches findet man bei Mischungen von Holzgeist mit Wasser und Essigsäure mit Wasser. — Um über die Abhängigkeit des Brechungsvermögens von der Zusammensetzung weitere Aufklärung zu erhalten, müsste einerseits das Spectrum isomerer, polymerer und metamerer Verbindungen, und solcher von gleichen Unterschieden in der Zusammensetzung untersucht, und andererseits die Abhängigkeit der Brechung von der Dichte (Temperatur) ausgemittelt werden. Die bis jetzt in diesem Gebiete gemachten Beobachtungen von Cahours und Deville[1]) haben nicht denjenigen Grad der experimentellen Genauigkeit erreicht, welcher zur Lösung der angedeuteten Fragen unumgänglich ist, da nur die mittleren Brechungscoefficienten nach expeditiveren Methoden[2]) gemessen worden sind. Es wurden die Brechungscoefficienten der isomeren: Tereben und Terebilen ($C_{20}H_{32}$) $= 1,479$, von Colophen und Colophilen ($C_{20}H_{32}$)$= 1,517$, von ameisensaurem Aethyloxyd und essigsaurem Methyloxyd ($C_6H_6O_4$) $= 1,361$ gefunden[3]).

§. 6. Dass das gesunde Wachsthum der Pflanzen, welches vorzugsweise durch eine Assimilirung von Kohlenstoff, unter Abscheidung von Sauerstoff, bedingt ist, nur unter Einfluss des Lichtes von Statten geht, dass unter dem nämlichen Einflusse eine Menge von Farbstoffen abblassen oder gänzlich farblos werden, sind Beweise für die chemische Wirkung

[1]) Annalen der Physik, Bd. LI, S. 427 u. 433, u. Bd. LVII, S. 267.

[2]) Annalen der Physik, Bd. LI, S. 433 u. 427, u. Bd. LXXVI, S. 611.

[3]) Steinheil hat die Brechung des Lichtes als Mittel zur quantitativen Analyse und zwar insbesondere zur Bestimmung des Gehaltes an Alkohol und Extract (Zucker und Gummi) im Biere benutzt. Eine aräometrische Bestimmung reicht hier nicht aus, weil ein geringeres specif. Gewicht ebensowohl von gröfserem Gehalt an Alkohol, als von geringerem Extractgehalte herrühren kann. Um die zweite Gleichung zur Bestimmung der beiden Unbekannten zu gewinnen, bedient sich Steinheil eines cylindrischen Gefäfses, welches durch drei eingesetzte Plangläser in zwei Flüssigkeitsprismen mit gleichem, aber entgegengesetzt liegendem brechenden Winkel getheilt ist. Durch diese Prismen betrachtet man einen von denselben vertical gespannten Metallfaden mittelst eines Mikroskopes, dessen Ocularfäden den Metallfaden gerade halbiren, so lange die Prismen leer oder beide mit destillirtem Wasser gefüllt sind. Ersetzt man das Wasser in dem einen Prisma durch ein starkes Normalbier, so erscheint der Metallfaden in horizontalem Sinne verschoben und wird alsdann mittelst einer Mikrometerschraube in die vorige Lage gegen die Ocularfäden zurückgebracht. Den Bogen, welchen hierbei der Kopf der Mikrometerschraube durchläuft, theilt Steinheil in 60 Theile und trägt noch etwa 20 Theile über den letzten Punkt weiter fort. — Bedeutet α den Procentgehalt an Alkohol, β den an Extract, A die Ablesung am Aräometer, B an der Mikrometerschraube, so findet Steinheil die beiden folgenden Gleichungen: $A = M + N\alpha + N'\beta$; $B = m + n\alpha + n'\beta$, genügend. Aus diesen folgt: $\alpha = P + Q.A + R; B$, $\beta = p + qA + rB$ und es müssen durch Versuche für jedes Instrument die Werthe von P, Q, R, p, q und r, sowie ihre Aenderungen mit der Temperatur bestimmt und danach Tafeln zum bequemeren Gebrauche entworfen werden.

des Lichtes, welche man aus der täglichen Beobachtung schöpft. Die Wissenschaft hat indessen sehr zahlreiche Verbindungen und Zersetzungen kennen gelehrt[1]), welche ohne Einwirkung des Lichtes entweder gar nicht oder weit langsamer erfolgen; man hat wahrhaft bewunderungswürdige Anwendungen von diesen Erfahrungen in der Photographie und Daguerrotypie zu machen gewusst, ohne jedoch bis jetzt in der Auffindung von Gesetzmäfsigkeiten in diesen Erscheinungen erhebliche Fortschritte gemacht zu haben.

Chlor vereinigt sich mit Wasserstoff und mit Kohlenoxyd, Jod mit ölbildendem Gase nur unter Einwirkung des Lichtes, Chlor zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, es zersetzt feuchtes Sumpfgas, concentrirte Salpetersäure zerlegt sich in Sauerstoff und Untersalpetersäure: unter dem Einflusse des Lichtes. Das Licht bewirkt die Reduction von Metalloxyden oder ihr Zerfallen in reducirtes Metall und Hyperoxyd; die meisten Silbersalze werden am Lichte geschwärzt. — Ueber die Natur der schwarzen Verbindung, in welche das Chlorid, Bromid und Jodid des Silbers durch das Licht verwandelt werden, vergl. den Artikel: Lichtbilder. Diese äufserst empfindlichen Substanzen werden vorzugsweise in der Photographie verwendet, und sie leisten beim Studium der chemischen Wirkungen der verschiedenen Farbenstrahlen des prismatischen Spectrums die besten Dienste.

Als ausgemacht ist zu betrachten, dass die brechbareren Theile des Spectrums, die blauen und violetten Strahlen, die lavendelgrauen am Ende des sichtbaren Bildes und die unsichtbaren Strahlen, welche noch über diese Gränze hinausfallen, eine unverhältnissmäfsig gröfsere chemische Wirkung äufsern, als die minder brechbaren rothen, orangenen, gelben und grünen Strahlen. Mit Chlorsilber überzogenes Papier schwärzt sich im Sonnenlichte in weniger als einer Minute, wenn es mit blauem Glase oder einer Schicht einer blauen Flüssigkeit bedeckt ist, dagegen ist es nach mehreren Tagen kaum merklich verändert, wenn die Strahlen ein gelbes oder rothes Glas durchdringen müssen.

Bezüglich der minder brechbaren Strahlen ist es noch nicht entschieden, ob sie überhaupt eine selbstständige, wenngleich schwache, chemische Wirkung haben, oder ob sie nur die Fähigkeit besitzen, die von den brechbareren Strahlen begonnene chemische Wirkung fortzusetzen, oder endlich, ob ihre Wirkung derjenigen der brechbareren Strahlen in der Art entgegengesetzt ist, dass sie die chemischen Effecte dieser rückgängig machen (nivelliren), indem sie die Substanzen wieder in ihren früheren Zustand zurückführen. Die Zeugnisse nicht weniger Forscher haben sich dahin ausgesprochen, dass es möglich sey, die durch blaues Licht geschwärzten Chlor- und Jodsilberverbindungen durch wiederholte Einwirkung gelber Strahlen in den anfänglichen lichtempfindlichen Zustand zurückzuversetzen. Doch scheinen die Resultate derartiger Untersuchungen nicht unabhängig von der Intensität des Lichtes zu seyn und sich hierdurch zu compliciren, indem die Tages- und Jahreszeit, die geographische Breite und die Höhe über der Meeresfläche, die klimatische Beschaffenheit der Atmosphäre überhaupt, nicht ohne Einfluss seyn können.

Favre und Silbermann stellten, um den Einfluss der verschiedenen Farbenstrahlen auf das Gemenge von Chlor mit Wasserssoff zu studiren, 50 mit jenen Gasen gefüllte Glasröhrchen an der Wand eines

[1]) Gmelin's Handbuch der Chemie, Bd. I, S. 164 — 172.

engen Troges auf, so dass sie durch Salzwasser in gleichem Niveau gesperrt waren, und liefsen das prismatische Farbenbild darauf fallen. Das Niveau erhob sich in dem Grade rascher, als die chemische Wirkung kräftiger war. Favre und Silbermann geben an, gefunden zu haben, dass die gröfste Wirkung in der Frühe bei der Linie *H* (Fraunhofer) des Spectrums, Mittags bei *G*, Abends bei *F* liege.

Die Verbreitung der chemischen Strahlen unterliegt übrigens denselben Gesetzen, wie die der Lichtstrahlen. Ganze Theile des Spectrums können durch eingeschaltete absorbirende Mittel unwirksam gemacht werden. Eine Schicht einer Lösung schwefelsauren Chinins von 1 bis 2 Centim. Dicke hält die chemische Wirkung aller Strahlen auf Chlorsilber auf, welche jenseits der Linie *H* im Violett des Farbenspectrums liegen.

Durch objective Darstellung der Interferenzfransen auf Chlorsilber (Arago) ist bewiesen, dass mit der Interferenz der Lichtstrahlen die Aufhebung der chemischen Wirkung Hand in Hand geht.

§. 7. Von den mannigfaltigen Veränderungen, welche ein auf die Gränzfläche zweier Mittel treffender Strahl erfährt, haben wir bis jetzt nur die Richtung des regelmäfsig zurückgeworfenen und gebrochenen Lichtes, sowie die Zerlegung des letzteren in verschiedene Farbenstrahlen betrachtet.

Niemals ist die Oberfläche eines Mittels so regelmäfsig beschaffen, dass nicht ein Theil des einfallenden Lichtes an den Unebenheiten derselben nach allen Seiten reflectirt oder zerstreut würde. Dies Licht ist es, was uns die zurückwerfende Oberfläche selbst sichtbar macht und welche uns somit eine Vorstellung von der Gestalt der Körper giebt. Die Farbe, welche ein vollkommen undurchsichtiger Körper im zurückgeworfenen Lichte zeigt, kann freilich nur an der äufsersten Oberfläche zu Stande kommen, und es wird alsbald an dem Beispiele der Metalle erörtert werden, wie dies geschieht. Von den meisten Körpern indessen wird auch Licht von merklicher Stärke noch von den nächsten Schichten unter der Oberfläche zurückgeworfen, welches bereits durch Absorption einiger Strahlen Färbung angenommen hat, meist die nämliche, welche der Körper dem durchgehenden Lichte ertheilt. Solche Substanzen sehen in ganz dünnen Schichten oder als feines Pulver heller, ja zum grofsen Theil ganz farblos aus. Bei unzähligen Mineralien und Farbstoffen ist der Strich heller nüancirt, als die compacte Masse.

Sehen wir von dem zerstreuten Antheile ab, so muss die Summe der Intensitäten des zurückgeworfenen und gebrochenen Strahles, werde letzterer nun durchgelassen oder verschluckt, der Intensität des einfallenden Lichtes gleich seyn. — Wie sich das Licht unter diese beiden Strahlen vertheilt, ist sowohl aus der Mechanik der Wellenbewegung gefolgert, als neuerdings durch sorgfältige Messungen ausgemittelt worden.

Im Ganzen wird um so mehr Licht zurückgeworfen, je verschiedener die Brechungscoefficienten der an einander gränzenden Mittel sind. Der Glanz, welchen Mineralien an glatter Oberfläche zeigen, wächst daher mit ihrem Brechungscoefficienten. Glasglanz haben Körper, deren Brechungsverhältnisse zwischen 1,3 und 2,0 liegen, Diamantglanz solche zwischen 2,0 und 2,6, Metallglanz endlich solche zwischen 2,6 und 5,0. Die Menge senkrecht einfallenden Lichtes, welche von den Körpern dieser drei Classen zurückgeworfen wird, verhält sich,

wenn man die mittleren Brechungscoefficienten 1,6, 2,3 und 3,8 annimmt, etwa wie 1 : 2 : 6. Ein starrer Körper, welcher in eine Flüssigkeit von ganz gleicher brechender Kraft getaucht wird, verschwindet für die Wahrnehmung, wenn er durchsichtig ist, oder er wird sichtbar, indem er sich mit der Flüssigkeit tränkt, wie z. B. Hydrophan, welcher in Wasser eingetaucht wird. Papier wird halbdurchsichtig, wenn es mit Oel getränkt wird, welches mit der Faser nahe gleiches Brechvermögen hat. Man bringt Körper unter dem Mikroskope in Flüssigkeit von nur wenig geringerer Brechkraft, um die starken Reflexe von den zu betrachtenden Oberflächen zu mäfsigen.

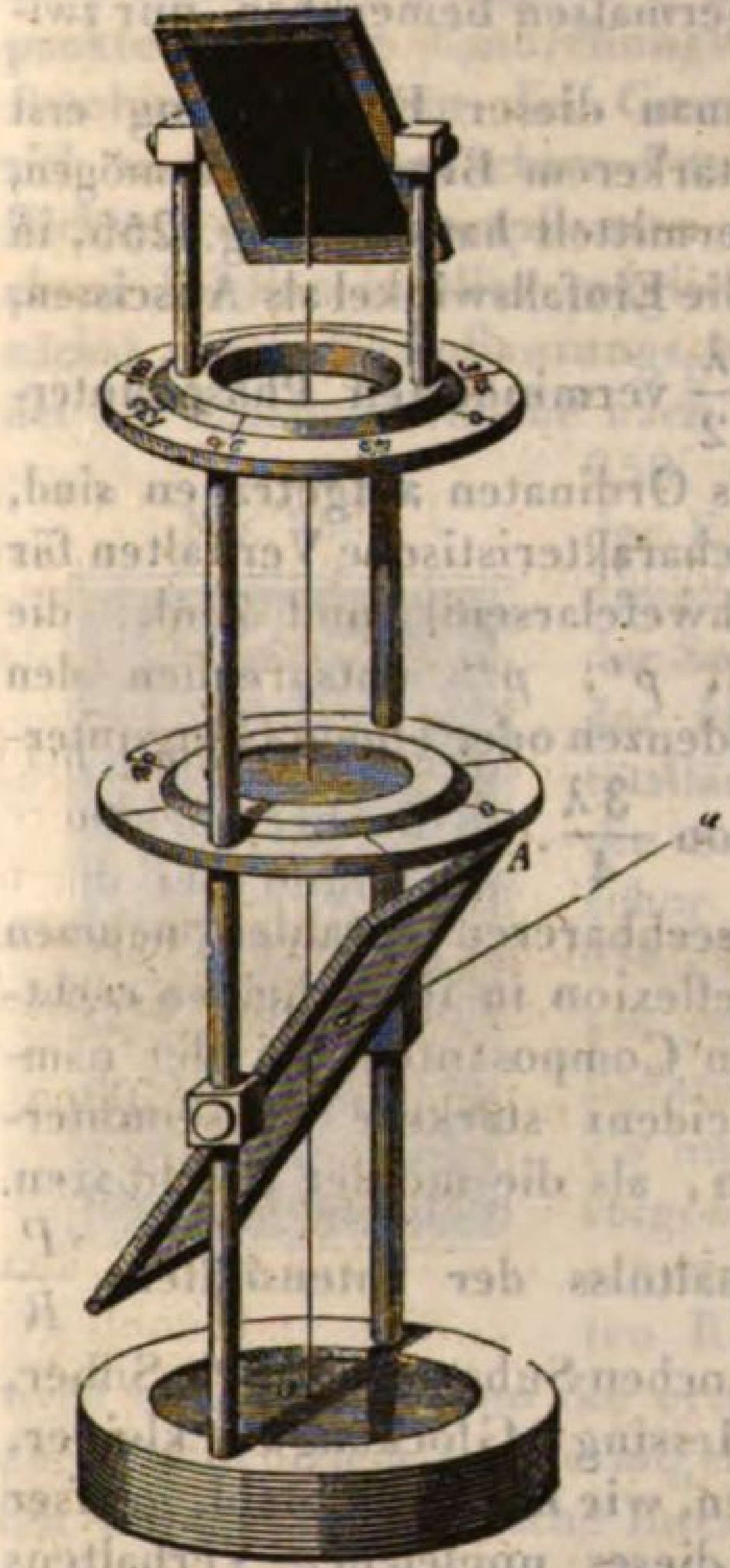
Denken wir uns nun einen einfallenden Lichtstrahl, welcher im Azimuth von 45° polarisirt ist, d. h. dessen Schwingungen einen Winkel von 45° mit der Einfallebene machen, zerlegt in eine Composante (P), welche in der Einfallebene, und eine gleiche Composante (R), welche senkrecht zu derselben schwingt, so werden beide bei der Reflexion in ungleichem Maafse geschwächt. Bei der streifenden und senkrechten Incidenz haben die reflectirten Composanten gleiche Stärke; während aber die Intensität von R, von 90° Incidenz bis zu Null, fortwährend abnimmt, vermindert sich die Intensität von P zwar auch von der streifenden Incidenz an, erreicht aber bei einem gewissen, vom Brechungsverhältnisse abhängigen Winkel einen kleinsten Werth und nimmt dann wieder bis zur senkrechten Incidenz zu.

Es war schon längere Zeit bekannt, dass der Quotient $\frac{P}{R}$ bei den Metallen und auch bei nicht metallischen Substanzen von hohem Brechungscoefficienten immer noch eine merkliche Gröfse beibehält, während erst neuerdings Jamin gezeigt hat, dass er auch bei Glas, Wasser und anderen Körpern von geringerer Brechkraft niemals völlig Null wird. — Da die wechselnden Schwingungen eines gewöhnlichen Lichtstrahles immer in jene beiden Hauptcomposanten zerlegt werden können, so würde an der Gränze, wo $\frac{P}{R}$ Null würde, durch einmalige Reflexion aus dem gewöhnlichen Lichte vollständig polarisirtes und zwar senkrecht zur Einfallsebene schwingendes Licht hervorgehen, wenigstens dann, wenn der einfallende Strahl einfarbig wäre. In der That nahm man seither an, dass ein solcher Winkel der vollständigen Polarisation, dessen Tangente, nach Brewster, immer dem Brechungscoefficienten gleich seyn sollte, existire; und es war für alle praktischen Zwecke vollkommen hinreichend, Licht unter diesem Winkel, z. B. von Glas, unter einem Winkel von nahe 53¼° zurückwerfen zu lassen, um es zu polarisiren; der Biot'sche und der bequemere Nörrenberg'sche Polarisationsapparat (Fig. 254) beruhen auch auf diesem Princip. (Vergl. auch Art. Circularpolarisation.) Es ist klar, dass, wenn man dem polarisirten Strahl einen zweiten Spiegel unter dem nämlichen Einfallwinkel so darbietet, dass die Schwingungen nun in die Einfallebene fallen, so gut wie gar kein Licht mehr zurückgeworfen werden kann. Da auch bei anderen Incidenzen die Composante P stets mehr geschwächt wird, als die zu ihr senkrechte R, so kann man durch wiederholte Reflexion unter beliebiger Incidenz gewöhnliches Licht dem Zustande vollkommener Polarisation immer näher führen.

Bei Substanzen von geringerem Brechungsvermögen, als Glas,

Wasser etc., ist, wenn das Licht unter dem Polarisationswinkel einfällt, die Intensität des gebrochenen Strahles bedeutend gröfser als die des reflectirten, indem zwar das senkrecht zur Einfallebene schwingende Licht nur theilweise, das in der Einfallebene schwingende aber fast ganz in den gebrochenen Strahl eingeht. Die erstere Composante setzt sich mit einem gleichen Antheil der letzteren wieder zu natürlichem Lichte zusammen, und es enthält demnach der gebrochene Strahl aufser diesem noch einen Antheil polarisirten und zwar in der Einfallebene schwingenden Lichtes. Da man eine vollständige Polarisation durch einmalige Brechung hiernach unter keiner Incidenz erreichen kann, so sucht man sich ihr durch häufige Wiederholung desselben Vorg nges zu nähern, daher derartige Polarisationsapparate am Besten aus einem Bündel recht dünner Glasplatten bestehen.

Fig. 254.

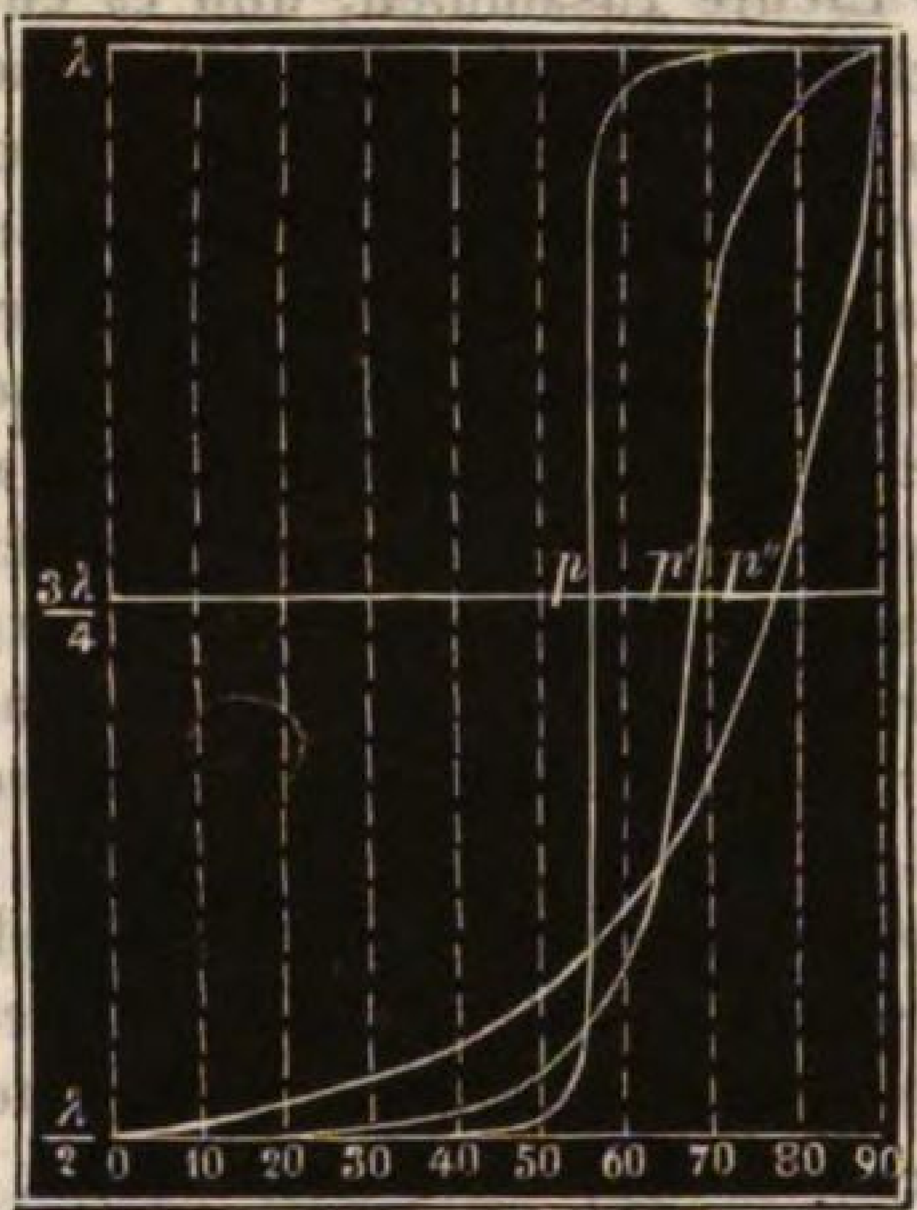


Die beiden Composanten P und R nehmen bei der Zurückwerfung nicht nur verschiedene Intensität, sondern auch einen Phasenunterschied an, und zwar bleibt P stets hinter R zurück. Nur bei drei Substanzen (einer Kieselart, *silex résinite*, dem Hyalith und Fluorin) fand Jamin das entgegengesetzte Verhalten.

Bei der streifenden Incidenz ist der Gangunterschied, da ein im Azimuth von 45° polarisirter Strahl sein Azimuth unverändert beibehält, entweder Null oder einer Wellenlänge gleich. Bei der senkrechten Incidenz geht das Azimuth von $+ 45^0$ in $- 45^0$ über, der Gangunterschied ist daher $\frac{\lambda}{2}$. In beiden Fällen behält daher ein geradlinig polarisirter Strahl die geradlinige Polarisation bei. Nicht so verhält es sich für jede andere Incidenz; da der Gangunterschied immer zwichen λ und $\frac{\lambda}{2}$ liegt, geht die geradlinige Polarisation vielmehr in die elliptische über; der Einfallswinkel, bei welchem der Gangunterschied gerade $= \frac{3\lambda}{4}$ wird, hat den Namen der Hauptincidenz erhalten. Sie ist um sehr weniges kleiner, als der nach der Brewster'schen Formel: $tang. i = n$ berechnete Polarisationswinkel (s. o.), der Quotient $\frac{P}{R}$ weicht daher bei der Hauptincidenz nur wenig von seinem kleinsten Werthe ab, und es ist darum lange der Unterschied zwischen dem Polarisationswinkel und der Hauptincidenz ganz übersehen worden. Es konnte dies um so leichter geschehen, als bei den Metallen allein seither die allmälige Abnahme des Gangunterschiedes von P und R aus der elliptischen Polarisation erkannt worden war, gerade bei diesen Körpern aber die

Polarisation auch im günstigsten Falle eine sehr unvollständige ist. Bei den schwächer brechenden Substanzen tritt der Uebergang des Phasenunterschiedes von $\frac{\lambda}{2}$ zu λ rasch, und einigermafsen bemerkbar, nur zwischen sehr engen Gränzen ein, so dass man dieser Erscheinung erst dann auf die Spur kam, als Körper von stärkerem Brechungsvermögen, wie z. B. der Diamant, den Uebergang vermittelt hatten. Fig. 255, in welcher die Einfallswinkel als Abscissen, die um $\frac{\lambda}{2}$ verminderten Phasenunterschiede als Ordinaten aufgetragen sind, zeigt das charakteristische Verhalten für Glas, Schwefelarsenik und Zink; die Punkte p, p', p'' entsprechen den Hauptincidenzen oder einem Gangunterschiede von $\frac{3\lambda}{4}$.

Fig. 255.



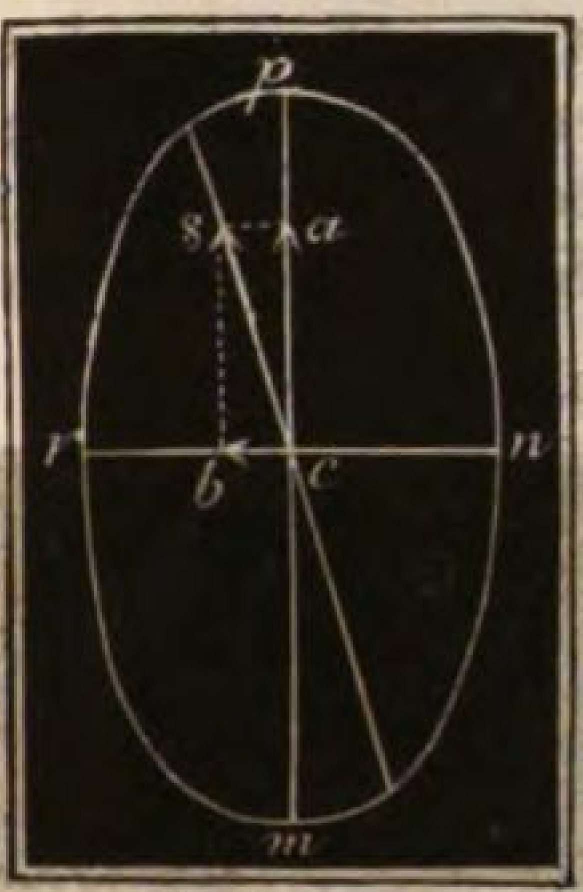
Die brechbareren Strahlen nehmen bei der Reflexion in ihren beiden rechtwinkeligen Composanten bei der nämlichen Incidenz stärkere Phasenunterschiede an, als die minder brechbaren. Das Verhältniss der Intensitäten $\frac{P}{R}$ ist bei manchen Substanzen, wie Silber, Kupfer, Messing, Glockengut, kleiner, bei anderen, wie Zink und Stahl, gröfser für die brechbareren Strahlen. In Folge dieses ungleichen Verhaltens zeigen die ersteren Metalle, namentlich bei Beleuchtung mit in der Einfallsebene schwingendem Lichte, eine Hinneigung zur gelben und rothen, die letzteren zur blauen Färbung, und die Farbentöne treten bei oft wiederholter Reflexion immer deutlicher hervor. Bei der streifenden Incidenz sind alle gut polirten Metalle weifs.

§. 8. Die Erscheinungen der Zurückwerfung, der Brechung und Färbung ändern sich, wenn das Licht auf Mittel trifft, in welchen es sich nach verschiedenen Richtungen mit ungleicher Geschwindigkeit verbreitet. Dies ist in den Krystallen der Fall, welche nicht, wie Steinsalz, Alaun, Flussspath, zum tessularen Systeme mit drei gleichen, zu einander senkrechten Krystallaxen gehören; ferner bei allen isophanen Mitteln, deren molecularer Zustand durch äufseren Druck, durch Erhitzung und plötzliche Abkühlung in gewissen Richtungen vorzugsweise geändert worden ist.

Betrachten wir zunächst die Krystalle des ein- und zweiaxigen oder quadratischen und des ein- und dreiaxigen oder hexagonalen Systemes, so bieten diese, wie in allen übrigen physikalischen Verhältnissen, als Elasticität, Ausdehnung durch die Wärme, Leitung der Wärme und Elektricität, so auch in optischer Beziehung ein übereinstimmendes Verhalten dar. Die Elasticität des Aethers ist in Richtung der krystallographischen Hauptaxe am gröfsten (negative Krystalle) oder am kleinsten (positive Krystalle), in allen Richtungen senkrecht zur Hauptaxe aber gleich. Wenn man von einem Punkt im In-

nern aus nach allen Richtungen hin Linien aufträgt, welche den Quadratwurzeln aus den Elasticitäten des Aethers proportionirt sind, die nach diesen Richtungen hin ins Spiel gesetzt werden, so liegen die Endpunkte in einer Umdrehungsfläche, der sogenannten Elasticitätsfläche. Um nun die Geschwindigkeiten zu erfahren, mit welchen sich von dem gedachten Punkte aus Strahlen nach den verschiedenen Richtungen hin fortpflanzen, denken wir uns durch den Mittelpunkt ebene Wellen in allen möglichen Richtungen gelegt und betrachten zunächst deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Jede solche Welle schneidet die Elasticitätsfläche nach einer geschlossenen Curve, etwa wie Fig. 256. Ist der Krystall ein negativer, wie z. B. der Kalkspath, so liegt der grofse Durchmesser dieser Curve immer in einer Meridianebene (in der Sprache der Optik Hauptschnitt genannt), der kleinste in der Aequatorebene der Elasticitätsfläche. Ist die Lichtwelle polarisirt und sind die Schwingungen nach *cs* gerichtet, so wird schon nach Durchdringung einer äufserst dünnen Schicht die Welle sich in zwei polarisirte Wellen getheilt haben, deren Schwingungen in den Richtungen der gröfsten und kleinsten Elasticität *cp* und *cr*, mit den Amplituden *ca* und *cb* erfolgen, und die sich sonach mit ungleichen Geschwindigkeiten in der zu *mnpr* senkrechten Richtung fortpflanzen. Dasselbe Resultat wird eintreten, wenn die ursprüngliche Welle nicht polarisirtem, sondern natürlichem Lichte angehörte, nur dass dann die beiden polarisirten Composanten gleiche Intensität haben, da nicht nur Schwingungen nach *cs*, sondern in jeder denkbaren Richtung innerhalb der Ebene *mnpr* zur Zerlegung kommen. Fiel die ursprüngliche Welle mit der Aequatorebene der Elasticitätsfläche zusammen, so werden die beiden Durchmesser *cp* und *cr* gleich. Es tritt in diesem Falle keine Polarisirung des Lichtes nach zwei zu einander senkrechten Richtungen ein, die Welle pflanzt sich, ohne sich zu theilen, längs der krystallographischen Hauptaxe fort, welche, dieser besonderen Eigenschaft wegen, den Namen der optischen Axe erhalten hat. Die Krystalle der beiden oben genannten Systeme heifsen optisch einaxige. Fällt die durch den Punkt *c* gehende ebene Welle mit einer Meridianebene zusammen, so ist der Unterschied der beiden Fortpflanzungsgeschwindigkeiten am gröfsten, da die eine Composante die möglichst grofse Elasticität längs der Axe selbst ins Spiel setzt. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der zweiten Composante bleibt, wie man sieht, nach allen Richtungen hin die nämliche, da sie dem Halbmesser *cr* des Aequators der Elasticitätsfläche stets proportionirt ist. Denken wir uns endlich die unzähligen Wellebenen, welche durch den Punkt *c* gelegt sind, gleichzeitig in Bewegung gesetzt nach den eben erörterten Gesetzen, so werden sie am Ende eines kleinen Zeittheiles zwei verschiedene krumme Flächen einhüllen, welche den Namen der Wellenfläche der einaxigen Krystalle erhalten haben. Die eine dieser Flächen, entsprechend dem in der Aequatorebene oder senkrecht zum Hauptschnitte schwingenden (im Hauptschnitte polarisirten, s. o. §. 2) Lichte, ist eine Kugel; die zweite, entsprechend dem im Hauptschnitte schwingenden (senkrecht

Fig. 256.



zum Hauptschnitte polarisirten) Lichte, ist, wie die Rechnung lehrt, ein Umdrehungsellipsoid, welches sich in den beiden Punkten, die der optischen Axe angehören, mit der Kugel berührt. Fig. 257 zeigt einen Meridiandurchschnitt der beiden Wellenflächen. In irgend einer Richtung *mf* eines solchen Krystalls pflanzen sich zwei senkrecht zu einander polarisirte Strahlen mit den Geschwindigkeiten *mg* und *mf* fort. Die Aetherschwingungen des ersteren Strahles stehen auf seiner Fortpflanzungsrichtung senkrecht, die des zweiten nicht; sie fallen in die Ebene, welche das Ellipsoid im Punkte *f* berührt, und wenn man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der dem Strahle *mf* zugehörigen ebenen Welle kennen will, hat man vom Punkte *m* auf die in *f* berührende Ebene eine Senkrechte zu fällen.

Aus dieser Theorie, welche vollständig erst von Fresnel entwickelt worden ist, folgen alle Erscheinungen der Doppelbrechung in einfacher Weise. Nehmen wir an, dass ein Bündel paralleler Strahlen, welchem die ebene Welle *bg*, Fig. 258, entspricht, auf die Oberfläche

Fig. 257

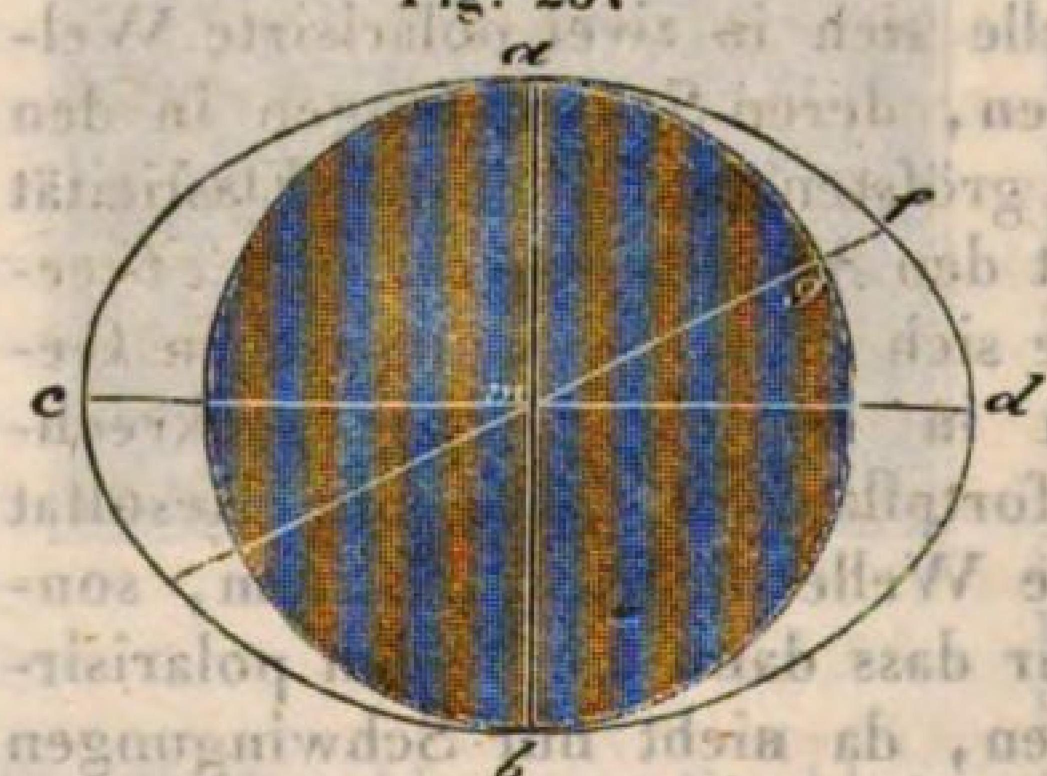
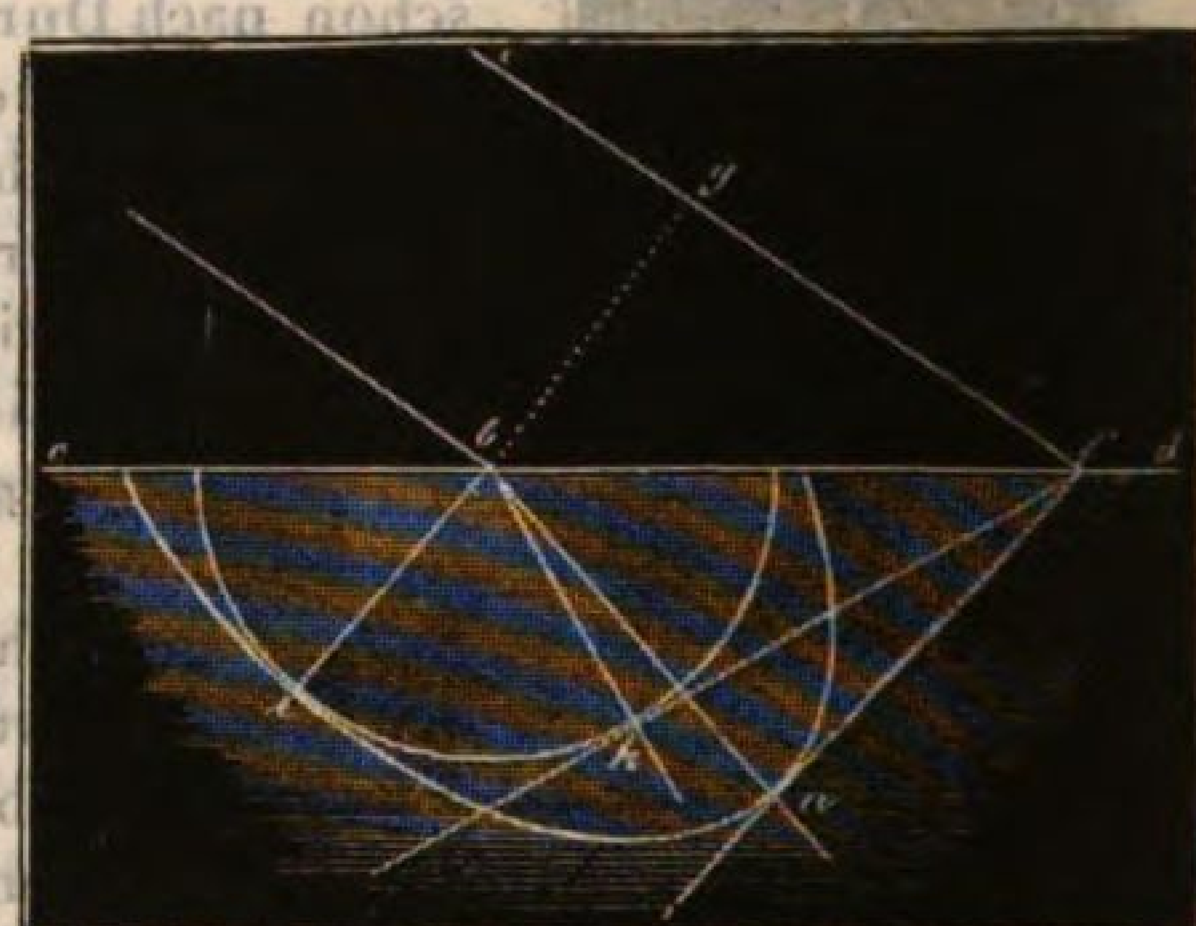


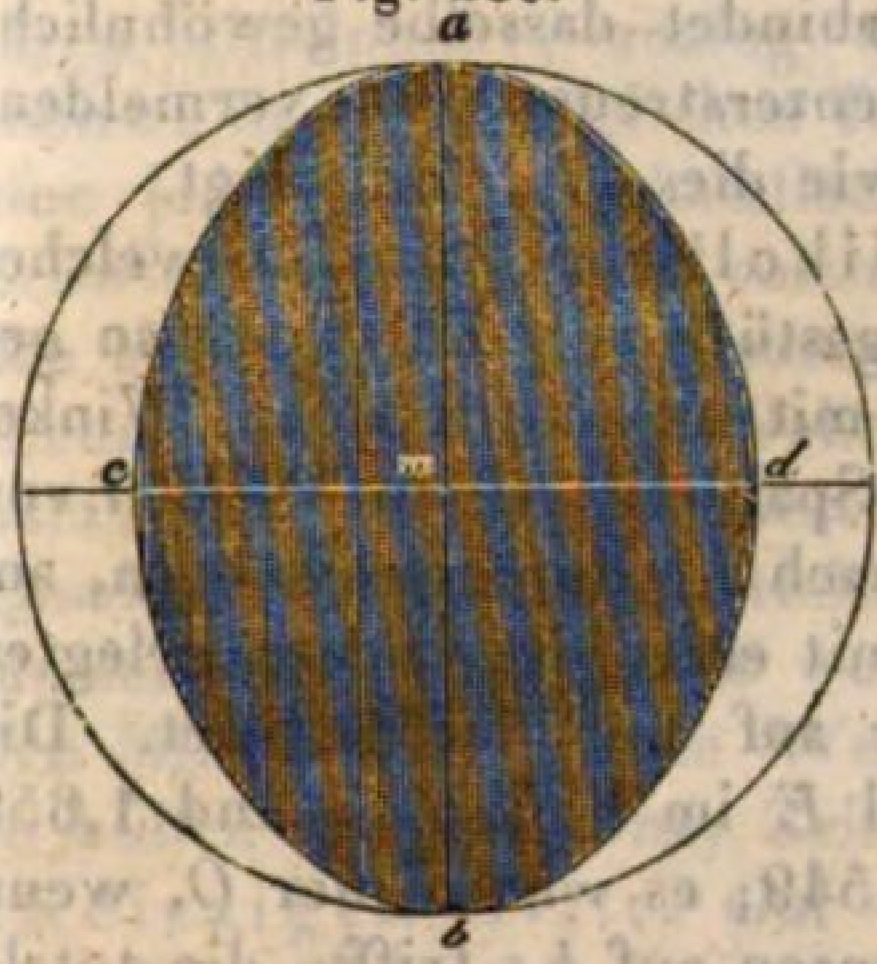
Fig. 258.



eines doppelbrechenden einaxigen Mittels, z. B. von Kalkspath, treffe, und ist *bi* die Richtung der optischen Axe, so beschreiben wir um *b* als Mittelpunkt die beiden Wellenflächen, so zwar, dass, wenn *gf* zur Einheit genommen wird, der Halbmesser der Kugelfläche $= \frac{1}{1,654}$, die grofse Axe des Ellipsoids $= \frac{1}{1,483}$ wird. Denkt man sich in *f* eine Senkrechte auf die Fläche der Figur und durch diese Ebenen gelegt, welche die Kugel in *h*, das Ellipsoid in *n* berühren, so sind ganz in dem Sinne der früher, Fig. 248, gegebenen Construction, *bh* und *bn* die Richtungen der beiden gebrochenen Strahlen. Die Schwingungen des Strahles *bh* stehen senkrecht auf der Einfallsebene, welche hier freilich zugleich Hauptschnitt ist; die Schwingungen des Strahles *bn* erfolgen in der Einfallsebene. Das Verhältniss der Geschwindigkeit innerhalb und aufserhalb des Krystalls oder der Brechungscoefficient ist für den ersten Strahl vom Einfallswinkel unabhängig, wie in isophanen Mitteln, da die Wellenfläche eine Kugel ist. Der Strahl wird darum der ordinäre oder ordentlich gebrochene (*O*) genannt. Der Brechungscoefficient des zweiten oder aufserordentlichen Strahles (*E*) ändert sich mit der Incidenz; beim Kalkspathe aber, wie bei allen negativen Krystallen, bleibt er stets kleiner, als der des ordentlichen Strahles. Wenn

die Einfallebene nicht, wie es im vorigen Beispiele angenommen wurde, zugleich Hauptschnitt ist, noch auch senkrecht auf einem Hauptschnitte steht, so berührt die an das Ellipsoid gelegte Ebene in einem Punkte aufserhalb die Einfallsebene; der aufserordentlich gebrochene Strahl tritt daher aus dieser Ebene heraus, was bei der gewöhnlichen Brechung niemals der Fall ist. Da bei den negativen Krystallen der Strahl *E* immer schwächer gebrochen wird als *O*, und in Bezug auf diesen gleichsam von der Axe abgestofsen erscheint, Fig. 257, so sind die negativen Krystalle auch repulsive, die positiven dagegen attractive genannt worden. Das optische Verhalten der letzteren ist dem der negativen Krystalle insofern entgegengesetzt, als die Elasticität des Aethers längs der Axe am Geringsten, die Geschwindigkeit des Lichtes aber in dieser Richtung am Gröfsten ist. Die Wellenfläche des ordentlichen Strahles hüllt die des aufserordentlichen ein, wie Fig. 259 im Durchschnitt zeigt. Der Strahl *E* wird in diesen Krystallen, wie z. B im Bergkrystalle, stärker gebrochen, als *O*.

Fig. 259.



Aus der hier gegebenen Darstellung der Doppelbrechung in einaxigen Krystallen folgt, dass zur vollständigen optischen Charakteristik eines solchen Körpers nur die gröfste und kleinste Geschwindigkeit des Lichtes in denselben oder, was dasselbe sagen will, die Brechungscoefficienten der beiden senkrecht zu einander polarisirten Strahlen bekannt seyn müssen, welche sich in einer Ebene senkrecht zur Axe fortbewegen. Man hat zu dem Ende nur nöthig, ein Prisma zu schleifen, dessen brechende Kante parallel der optischen Axe oder der krystallographischen Hauptaxe läuft, und die kleinsten Ablenkungen der verschiedenen Farbenstrahlen im ordentlichen und aufserordentlichen Farbenbilde nach der früher beschriebenen Methode zu messen. Natürlich können die so gefundenen Brechungscoefficienten nur für die Temperatur gelten, bei welcher beobachtet wurde. — Es tritt in diesen Körpern mit einem Temperaturwechsel noch eine eigenthümliche Veränderung in den Brechungscoefficienten darum ein, weil die Ausdehnung dieser Krystalle durch die Wärme nach der Hauptaxe eine andere ist, als in der darauf senkrechten Richtung. Der Kalkspath z. B. dehnt sich in der Richtung der optischen Axe, welche die beiden stumpfwinkeligen Ecken des Rhomboëders verbindet, stärker aus als in jeder anderen; das Rhomboëder nähert sich bei Erhöhung der Temperatur der Würfelform und begreiflich nimmt damit die Doppelbrechung ab, die Brechungscoefficienten von *E* und *O* nähern sich der Gleichheit. Sehr genaue Messungen der Brechungsverhältnisse der sieben Fraunhofer'schen Linien im ordentlichen und aufserordentlichen Bilde des Kalkspaths und Bergkrystalls, sowie die Aenderungen derselben mit der Temperatur sind von Rudberg[1]) vorgenommen worden. Die Doppelbrechung ist übrigens für die verschiedenen Farbenstrahlen oft von sehr ungleicher Stärke; im Apophyllit geht diese Ungleichheit so weit, dass dieser Krystall für die

[1]) Annalen der Physik Bd. XIV, S. 45; Bd. XXVI, S. 291.

blauen Strahlen positiv, für die rothen negativ einaxig und für einen dazwischen liegenden Strahl einfach brechend ist.

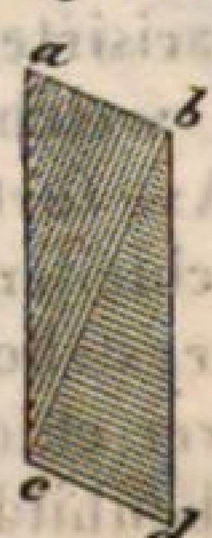
Die Doppelbrechung bietet ein viel vollkommneres Mittel zur Herstellung polarisirten Lichtes dar, als die Reflexion oder einfache Brechung, und sie wird hierzu in allen neueren Apparaten vorzugsweise angewendet. Bei den einaxigen Krystallen treten die Schwingungen aller Farbenstrahlen in zwei zu einander senkrechten Ebenen ein und es gilt, wenn man polarisirtes Licht braucht, nur noch diese beiden Strahlen zu trennen, indem man 1) ihnen verschiedene Richtung giebt, oder 2) den einen Strahl durch Reflexion aus dem Gesichtsfelde bringt, oder endlich 3) einen der beiden Strahlen durch Absorption wegnimmt.

Das erste Mittel bietet jedes Spaltungsstück von Kalkspath, wie es auch z. B. in der dichroskopischen Loupe (s. Art. Farbe) angewendet ist. Weiter kann man die Strahlen auseinander treten lassen, wenn man aus Kalkspath ein Prisma schleift, etwa die brechende Kante parallel der optischen Axe. Man verbindet dasselbe gewöhnlich, um die lästige starke Ablenkung und Farbenzerstreuung zu vermeiden, mit einem achromatisirenden Glasprisma, wie dies Fig. 260 zeigt.

Fig. 260.



Fig. 261.



Am häufigsten dient das Nikol'sche Prisma, welches aus einem durchsichtigen Spaltungsstück von Kalkspath so geschnitten ist, dass ab, Fig. 261, mit ac anstatt einen Winkel von 72°, wie bei der natürlichen Spaltung, einen Winkel von 68° macht. Der Kalkspath wird nach bc durchgeschnitten, auf den Schnittflächen gut polirt und mit einer dazwischen gelegten Schicht von Canadabalsam wieder auf einander gekittet. Die Brechungscoefficienten von O und E im Kalkspath sind 1,658 und 1,486, der des Balsams ist 1,549; es wird daher O, wenn er unter hinlänglich grofsen Incidenzen auf bc trifft, die totale Reflexion (s. o. S. 863) erleiden. Eine leichte Rechnung zeigt, dass dies für alle Strahlen der Fall ist, welche, von der Rechten zur Linken einfallend, das Prisma überhaupt noch zu durchdringen vermögen, und für die von der Linken zur Rechten einfallenden Strahlen, welche mit der Axe des Prismas einen Winkel, kleiner als 14⅓°, machen. Man erhält also durch das Nikol'sche Prisma innerhalb der angegebenen Gränzen nur den aufserordentlichen Strahl, dessen Schwingungen im Hauptschnitt, also parallel der Ebene der Fig. 261 erfolgen. Zwei gekreuzte Nikol'sche Prismen, d. h. deren Hauptschnitte senkrecht gegen einander stehen, löschen das Licht vollständiger aus, als zwei Spiegel, welche unter dem Polarisationswinkel mit gekreuzten Einfallsebenen aufgestellt sind.

Noch bequemer ist in manchen Fällen die Anwendung von parallel mit der Hauptaxe geschnittenen Turmalinplatten als Polarisationsapparat. Der Turmalin, ein einaxig negativer Krystall, hat die Eigenschaft, in ziemlich dünnen Schichten schon den ordentlichen Strahl völlig zu absorbiren. Es gehen nur die Schwingungen parallel der Axe durch und gekreuzte Turmalinplatten löschen das Licht völlig aus.

§. 9. Die etwas weniger einfachen Erscheinungen der Doppelbrechung in den Krystallen der drei bis jetzt noch nicht betrachteten Systeme, des ein- und einaxigen oder rhombischen, des monoklinometrischen oder schiefrhombischen und des di- und triklinometrischen Systems (s. Art. Krystallographie) sind

durch die bewunderungswürdige Theorie Fresnel's vollkommen klar und leicht verständlich geworden. Wie in den vorher betrachteten Krystallen eine, so finden sich in jedem der nun zu betrachtenden zwei Richtungen, nach welchen ein gewöhnlicher Lichtstrahl einen solchen Krystall durchdringen kann, ohne polarisirt und in zwei Strahlen getheilt zu werden. Daher diese Krystalle auch optisch zweiaxige genannt werden. Die Elasticität des Aethers verhält sich in diesen Krystallen nach drei zu einander senkrechten Richtungen (den drei Elasticitätsaxen) ungleich. Nennen wir das Maafs der gröfsten Elasticität a^2, der mittleren b^2, der kleinsten c^2, und denken uns vor einem Punkte innerhalb eines solchen Krystalls nach allen Richtungen hin Linien aufgetragen, welche den Quadratwurzeln aus den in diesen Richtungen hin ins Spiel gesetzten Elasticitäten proportionirt sind, so liegen die Endpunkte in einer Fläche mit drei ungleichen, auf einander senkrechten Axen $2a$, $2b$, $2c$, der Elasticitätsfläche. Denkt man sich durch ihren Mittelpunkt, analog dem Verfahren bei optisch einaxigen Krystallen, in allen möglichen Richtungen Wellebenen gelegt, so schneidet eine jede die Elasticitätsfläche nach einer geschlossenen Curve. Alle Schwingungen in einer solchen Wellebene zerlegen sich sehr bald nach den auf einander senkrechten gröfsten und kleinsten Durchmessern des ebenen Schnittes, die Wellebene theilt sich in zwei, welche einander parallel mit ungleichen Geschwindigkeiten fortgehen, proportional den Quadratwurzeln der Elasticitäten, welche in der Richtung jener Durchmesser ins Spiel gesetzt werden. Denkt man sich sämmtliche durch den Mittelpunkt gelegte Wellebenen gleichzeitig in Bewegung gesetzt, so hüllen sie nach einer Zeiteinheit die Wellenfläche der optisch zweiaxigen Mittel ein.

Fig. 262 zeigt drei zu einander senkrechte Durchschnitte der Wellenfläche. Von den beiden zur Ebene der Zeichnung senkrechten Durchschnitten enthält der vertikale eine Ellipse, umschlossen von einem Kreise, der horizontale einen Kreis, umschlossen von einer Ellipse; der Durchschnitt in der Ebene des Papieres besteht aus einer Ellipse und einem Kreise, welche sich schneiden; er ist in Fig. 263 noch besonders darge-

Fig. 262.

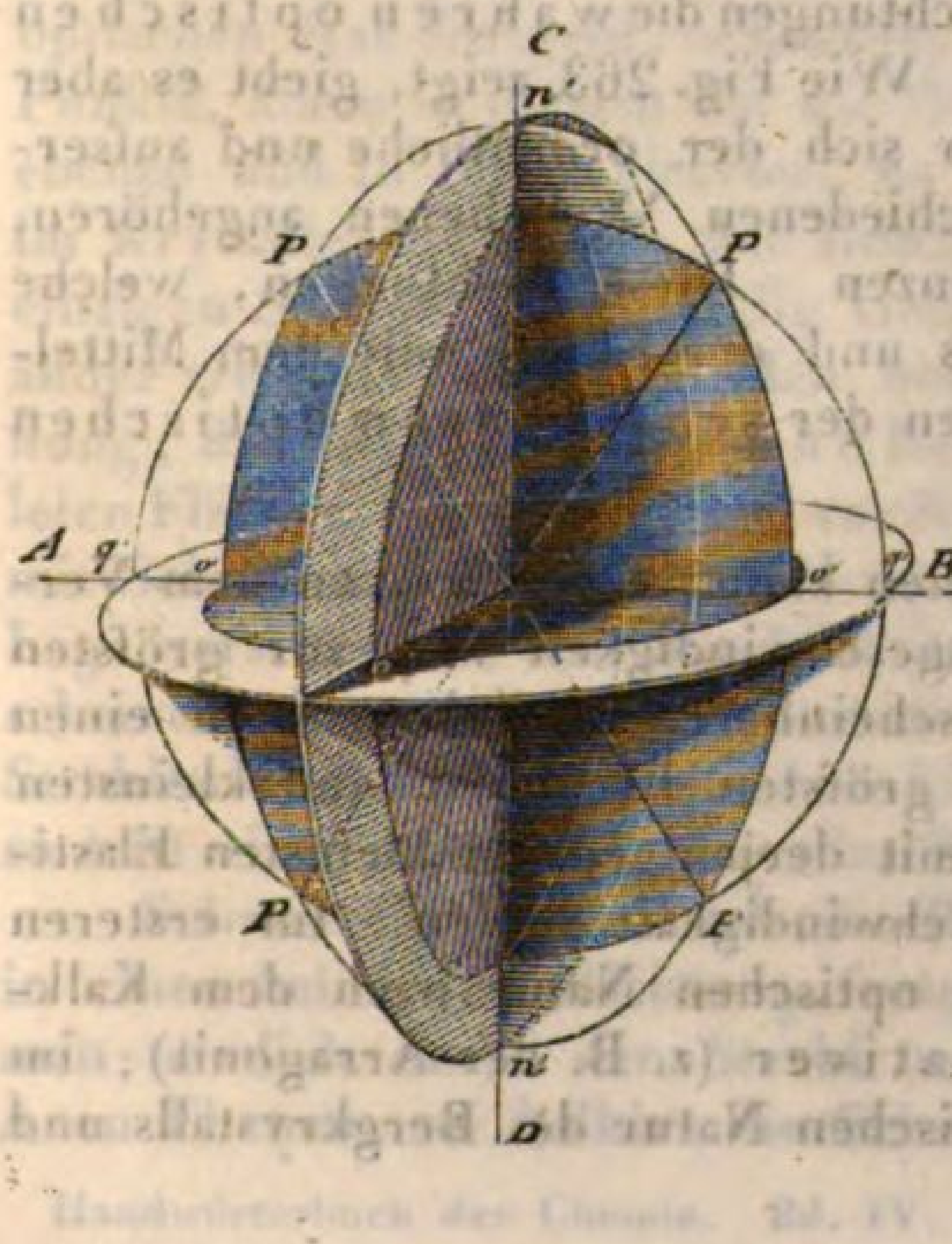
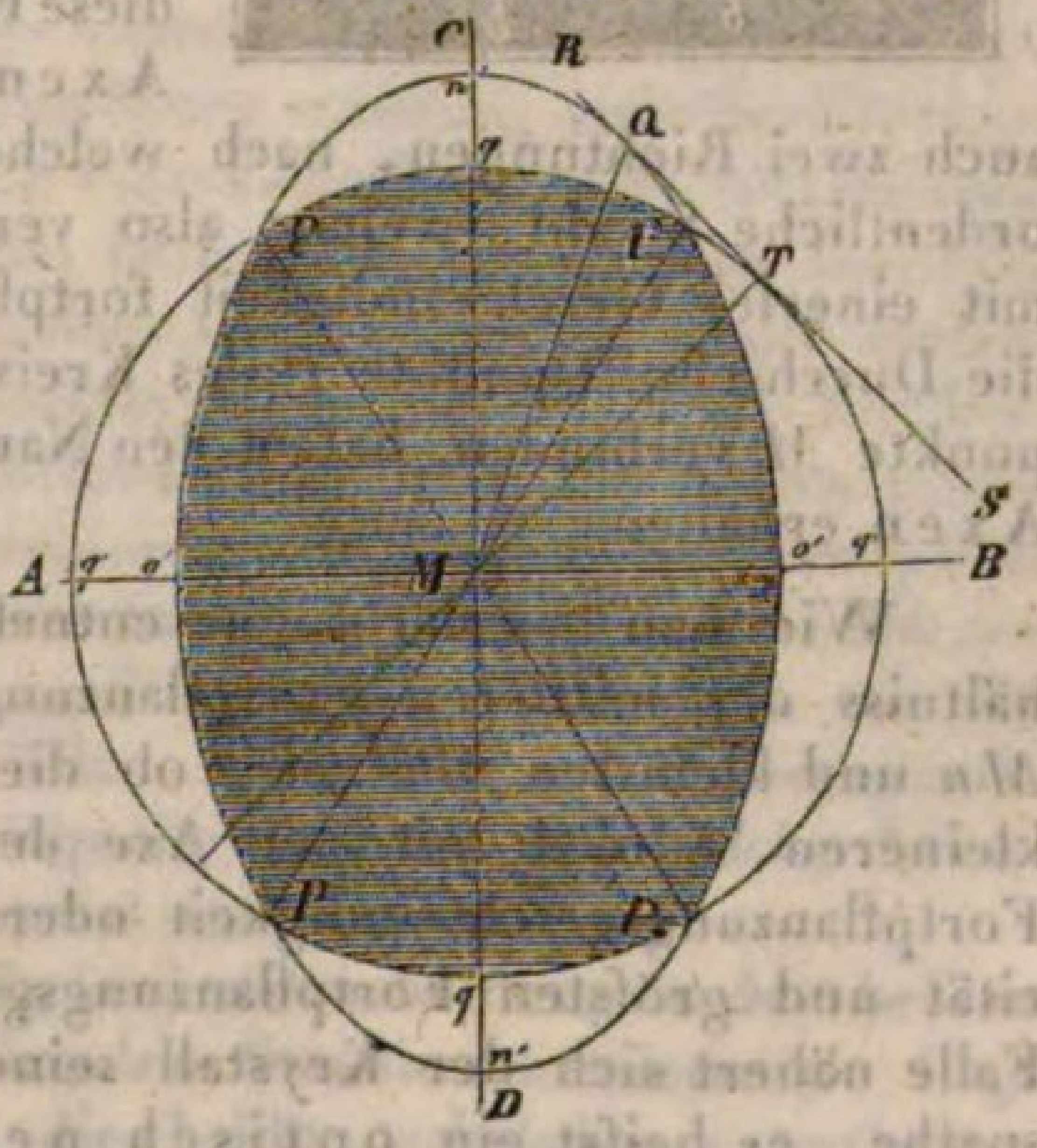


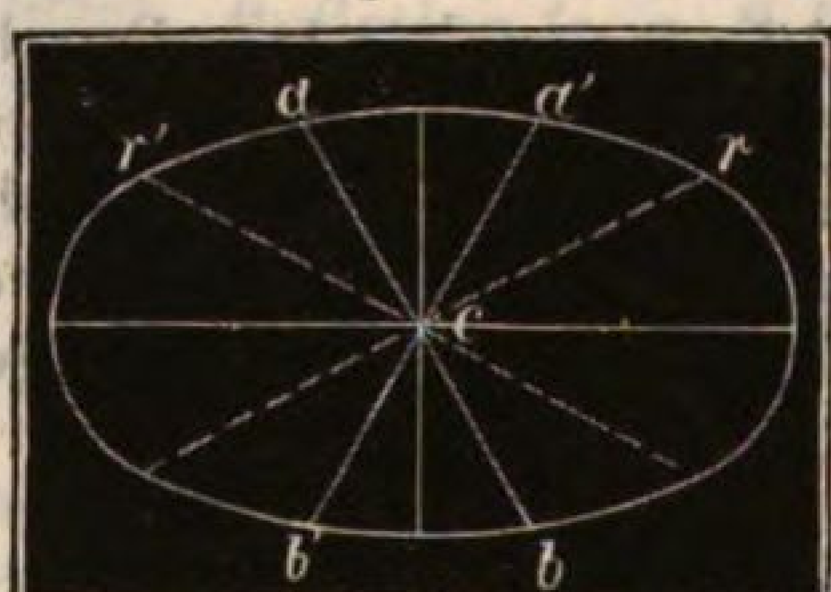
Fig. 263.



stellt, da er eine ausführlichere Betrachtung erfordert. Der Kreis gehört jedesmal den Strahlen an, deren Schwingungen senkrecht zur Ebene des Durchschnitts, also nach einer Elasticitätsaxe gerichtet sind; er erleidet die ordentliche Brechung. Die Ellipse dagegen giebt die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der aufserordentlichen Strahlen, deren Schwingungen innerhalb des Durchschnittes liegen. Um die drei charakteristischen Brechungscoefficienten n, n' und n'' eines zweiaxigen Krystalls zu erhalten, hat man demnach drei Prismen zu schleifen, deren brechende Kanten, resp. den drei Elasticitätsaxen, parallel laufen, und die kleinste Ablenkung der sieben Hauptstrahlen in demjenigen der beiden Farbenbilder zu nehmen, dessen Polarisationsebene senkrecht zur brechenden Kante steht. Rudberg hat diese Messung mit grofser Genauigkeit am Arragonit und Topase ausgeführt. Es versteht sich von selbst, dass auch bei den zweiaxigen Krystallen die Brechungscoefficienten, sowie das Verhältniss derselben mit der Temperatur veränderlich ist. Diese Verhältnisse $\frac{n''}{n}$, $\frac{n''}{n'}$, welche die Stärke der Doppelbrechung ausdrücken, scheinen bei allen Krystallen von den minder brechbaren Strahlen nach den brechbareren hin zu wachsen. Bei den Krystallen des ein- und einaxigen Systems haben die Elasticitätsaxen für die sämmtlichen Farbenstrahlen einerlei Richtung. Anders scheinen sich dagegen die Krystalle des monoklinometrischen und des di- und triklinometrischen Systems zu verhalten. Die besonderen Verhältnisse sollen bei den Farbenerscheinungen, welche diese Krystalle im polarisirten Lichte zeigen, hervorgehoben werden.

Nach zwei Richtungen ab und $a'b'$, Fig. 264, welche mit der Axe der gröfsten, also auch mit der Axe der kleinsten Elasticität gleiche Winkel bilden, wird die Elasticitätsfläche nach Kreisen geschnitten. Senkrecht auf die Ebene derselben, also in den Richtungen cr und cr', pflanzt sich eine ebene Welle fort, ohne zerlegt und ihn ihrem Polarisationszustande geändert zu werden. Fresnel nannte diese Richtungen die wahren optischen Axen. Wie Fig. 263 zeigt, giebt es aber auch zwei Richtungen, nach welchen sich der ordentliche und aufserordentliche Strahl, welche also verschiedenen Wellebenen angehören, mit einerlei Geschwindigkeit fortpflanzen. Diese Richtungen, welche die Durchschnittspunkte P des Kreises und der Ellipse mit dem Mittelpunkte M verbinden, haben den Namen der scheinbaren optischen Axen erhalten.

Fig. 264.



Wie man aus der Figur entnehmen kann, hängt es von dem Verhältniss der mittleren Fortpflanzungsgeschwindigkeit Mq zur gröfsten Mn und kleinsten Mo' ab, ob die scheinbaren optischen Axen einen kleineren Winkel mit der Axe der gröfsten Elasticität und kleinsten Fortpflanzungsgeschwindigkeit oder mit derjenigen der kleinsten Elasticität und gröfsten Fortpflanzungsgeschwindigkeit bilden. Im ersteren Falle nähert sich der Krystall seiner optischen Natur nach dem Kalkspathe, er heifst ein optisch negativer (z. B. der Arragonit); im anderen Falle nähert er sich der optischen Natur des Bergkrystalls und

heifst ein positiver Krystall (z. B. der Topas). Die Linie, welche den spitzen Winkel der optischen Axe halbirt, heifst die Mittellinie, die Halbirungslinie des stumpfen Winkels die Supplementarlinie, und die zu beiden Senkrechte die Normale. Letztere ist immer Axe der mittleren Elasticität; die Mittellinie fällt in den negativen Krystallen mit der Axe der stärksten Elasticität, in den positiven mit der Axe der schwächsten Elasticität zusammen.

Um die zu einer Wellebene gehörigen Strahlen zu finden, hat man ihr parallel tangirende Ebenen an die Wellenfläche zu legen und die Berührungspunkte mit dem Mittelpunkte zu verbinden. Man erhält stets zwei solche Berührungsebenen und folglich zwei Strahlen. Nur dann, wenn die Wellebene senkrecht zu einer der wahren optischen Axen steht, fallen die beiden Berührungsebenen in eine einzige zusammen, die aber dann die Wellenfläche nach einem Kreise berührt. An den Punkten P, Fig. 263, bildet die Wellenfläche trichterförmige Vertiefungen oder einspringende Spitzen, die ebene Welle RS, welche auf der wahren optischen Axe MT senkrecht steht, schliefst den Trichter und berührt die krumme Wellenfläche nach einem Kreise vom Durchmesser QT; der nämlichen Wellebene entsprechen demnach alle Strahlen, welche vom Mittelpunkte M nach allen Punkten im Umfange jenes Kreises gehen. Lässt man daher auf eine Arragonitplatte, die senkrecht auf die Mittellinie geschnitten und geschliffen ist, einen gewöhnlichen Lichtstrahl so auffallen, dass er nach dem Eintritt längs der wahren optischen Axe fortgehen würde, so theilt sich dieser in ein kegelförmiges Büschel, dessen Strahlen, da sie der nämlichen Wellebene angehören, beim Austritte parallel mit einander in einem cylindrischen Büschel fortgehen. Diese Erscheinung, die sogenannte cylindrische oder innere konische Refraction, wird nur dann merklich, wenn die Arragonitplatte eine Dicke von wenigstens einem Centimeter hat.

Jede Linie, vom Mittelpunkte nach der Oberfläche der Welle gezogen, wie z. B. MT oder MQ, schneidet diese in zwei Punkten, entsprechend den beiden Strahlen, welche sich längs dieser Richtung fortpflanzen. Die beiden Strahlen zugehörigen Wellebenen findet man, wenn man an die Durchschnittspunkte mit der Wellenoberfläche Berührungsebenen legt. Nur der Strahl MP, welcher längs der scheinbaren optischen Axe fortgeht, schneidet die Oberfläche nur in einem einzigen Punkte, allein in diesem hat die Wellenfläche unzählig viele Berührungsebenen und in Folge hiervon, da die Geschwindigkeit der Wellebenen im Krystalle die Stärke der Brechung bestimmt, erhält man aus dem einzigen Strahle MP unzählig viele gebrochene, in einem Kegel auseinander tretende Strahlen. Man beobachtet diese merkwürdige Erscheinung, die äufsere konische Refraction, wenn man die beiden parallelen Flächen einer senkrecht zur Mittellinie geschnittenen Arragonitplatte mit Schirmen bedeckt, deren jeder mit einer feinen Oeffnung in solcher Lage versehen ist, dass die Verbindungslinie beider Oeffnungen mit der scheinbaren optischen Axe zusammenfällt. Lässt man ein convergentes Strahlenbüschel von einer nahen Lichtquelle auf die eine Fläche fallen, so tritt ein konisch divergirendes Büschel andererseits aus.

Sehr einfach lassen sich die Polarisationserscheinungen der beiden in einer beliebigen Richtung fortgehenden Strahlen bestimmen. Legt man nämlich durch den Strahl und die beiden scheinbaren optischen Axen Ebenen, so halbirt die Schwingungsrichtung des einen Strahles

den spitzen, die des anderen Strahles den stumpfen Winkel beider Ebenen. Die Schwingungsrichtungen (und Polarisationsebenen) stehen also unter allen Umständen senkrecht auf einander.

Sind die drei charakteristischen Brechungscoefficienten n, n', n'' eines Krystalls bekannt und nehmen wir $n'' > n' > n$ an, so berechnet sich, wie Fresnel gezeigt hat, der Winkel 2β der wahren optischen Axen nach den Formeln:

für negative Krystalle:

$$sin.^2 \beta = \frac{n^2}{n'^2} \cdot \frac{n''^2 - n'^2}{n''^2 - n^2}$$

für positive Krystalle:

$$sin.^2 \beta = \frac{n''^2}{n'^2} \cdot \frac{n'^2 - n^2}{n''^2 - n^2}$$

und der Winkel 2α der scheinbaren optischen Axen nach den Formeln:

$$sin.^2 \alpha = \frac{n''^2 - n'^2}{n''^2 - n^2} \qquad sin.^2 \alpha = \frac{n'^2 - n^2}{n''^2 - n^2}$$

Man sieht, dass bei den negativen Krystallen die scheinbaren optischen Axen einen etwas gröſseren Winkel bilden, als die wahren, während bei den positiven Krystallen das Umgekehrte stattfindet.

§. 10. Die Zurückwerfung an optisch einaxigen und zweiaxigen Mitteln folgt in Beziehung des Phasenunterschiedes, welchen die beiden Hauptcomposanten, senkrecht und parallel zur Einfallsebene, annehmen, ganz den Gesetzen, welche bei der Zurückwerfung an einfach brechenden Mitteln erörtert wurden. Mit steigendem Brechungscoefficienten tritt die elliptische Polarisation zwischen immer weiteren Gränzen der Incidenz bemerkbar hervor, wie dies aus den schönen Untersuchungen Jamin's und Senarmont's am Kalkspathe und Schwefelantimon nachgewiesen worden ist. Die metallisch glänzenden, undurchsichtigen Krystalle verhalten sich in dieser Beziehung den Metallen sehr ähnlich.

Dagegen sind die Aenderungen im Azimuth, auſser von der Incidenz, noch von der Neigung der reflectirenden Fläche und der Einfallsebene gegen die Krystallaxen abhängig. Selbst bei senkrechter Incidenz eines polarisirten Strahles bleibt im Allgemeinen das Azimuth der Polarisation nicht ungeändert. In besonderen Fällen findet keine Aenderung statt; so z. B. bei einaxigen Krystallen, wenn die reflectirende Fläche senkrecht zur optischen Axe steht, oder wenn die Einfallsebene mit dem Hauptschnitte zusammenfällt. Für jede beliebige Lage der reflectirenden Fläche und Einfallsebene giebt es immer eine Incidenz, bei welcher das Azimuth ungeändert bleibt. — Noch ist anzuführen, dass bei der inneren Reflexion in doppelt brechenden Mitteln für einen einfallenden im Allgemeinen zwei reflectirte Strahlen hervorgehen; dass bei einaxigen Krystallen nur der eine reflectirte Strahl stets in der Einfallsebene bleibt, während der andere daraus abweichen kann; und dass bei zweiaxigen Krystallen im Allgemeinen keiner der beiden reflectirten Strahlen in der Einfallsebene beharrt.

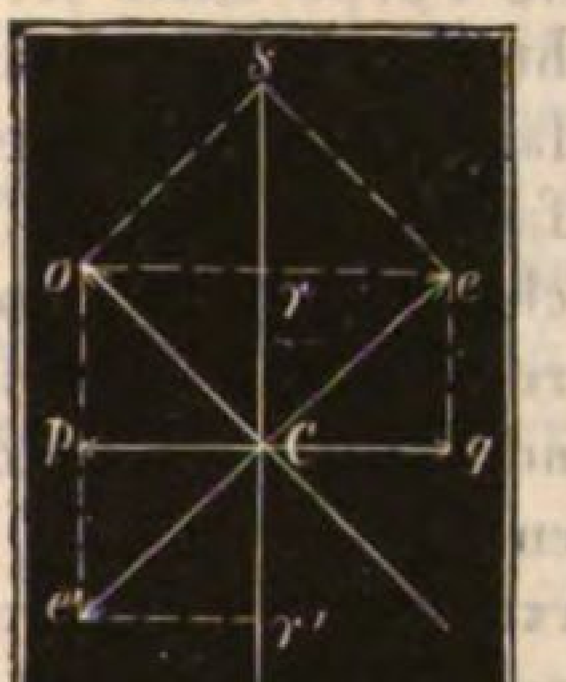
§. 11. Eine Klasse von Erscheinungen, welche die doppelbrechende Eigenschaft der Körper dem Auge meist auffallender kund giebt, als die, nur bei starker Doppelbrechung bemerkbare Spaltung in zwei Strahlen, Erscheinungen, welche dem Mineralogen und Krystallographen ein Hülfsmittel zur Bestimmung der Arten und des Krystallsystems bieten, sind

die Farben, welche die doppelbrechenden Körper im polarisirten Lichte zeigen.

Die Erscheinungen sind so mannigfaltig, dass wir uns hier darauf beschränken, den allgemeinen Entstehungsgrund und die kurze Erläuterung derjenigen besonderen Phänomene mitzutheilen, welche dem Krystallographen und Mineralogen als Charaktere der Krystallsysteme dienen können. — Da sich im Allgemeinen in einem doppelbrechenden Krystalle nach jeder Richtung zwei Strahlen mit ungleicher Geschwindigkeit fortpflanzen, so treten diese Strahlen, welche auf der einen Seite mit gleicher Phase in eine Krystallplatte eintreten, auf der anderen Seite mit einem gewissen Phasenunterschiede wieder aus. Es sey *Mn*, Fig. 263, die Einheit der Länge, z. B. 1^{mm}, so wird in einer Krystallplatte von dieser Dicke der längs *MC* gehende aufserordentliche Strahl dem ordentlichen um *nq* voraneilen, und in einer Platte von *r* Millim. Dicke wird der Gangunterschied dieser Strahlen *r.nq* betragen. Da jedoch unter allen Umständen die Schwingungen beider Strahlen senkrecht auf einander stehen, so können sie sich weder verstärken noch schwächen oder aufheben.

Anders gestaltet sich die Sache, wenn die Krystallplatte in irgend einen Polarisationsapparat, z. B. zwischen die beiden Spiegel des Nörrenberg'schen Apparates oder zwischen zwei Nikols gebracht wird. Die polarisirten Schwingungen, welche aus dem ersten Nikol austreten, treffen auf die Krystallplatte. Wären sie einer der Schwingungsrichtungen in der doppelbrechenden Krystallplatte parallel, so würden sie unzerlegt weiter gehen, so dass nur entweder der ordentliche oder der aufserordentliche Strahl die Platte durchdränge. Halbirt dagegen die Schwingungsrichtung *CP*, Fig. 265, des ersten (polarisirenden) Nikols den rechten Winkel der Schwingungsrichtungen in der doppelbrechenden Platte, so erhält man zwei Composanten *Co* und *Ce* von gleicher Stärke. Gesetzt, der Gangunterschied nach dem Durchgange durch die Platte betrüge eine gerade Anzahl halber Wellenlängen, so gehen die Schwingungen von *C* aus gleichzeitig nach *o* und *e* hin, und ist dann die Schwingungsrichtung des zweiten (analysirenden) Nikols *pq* senkrecht gegen die des ersten, so erhält man aus *o* und *e* zwei Composanten *Cp* und *Cq*, welche sich gerade aufheben. Bei Anwendung von einfarbigem Lichte ist in diesem Falle das Feld dunkel. Es wird dagegen hell, so wie man *pq* mit *CP* parallel stellt, indem dann die beiden Composanten *Cr* von *o* und *e* sich verstärken. Wäre dagegen der Gangunterschied von *Ce* gegen *Co* eine ungerade Anzahl halber Wellenlängen, so würden die Schwingungen von *C* aus gleichzeitig nach *Co* und *Ce'* gehen, die Erscheinungen wären dann gerade die entgegengesetzten von dem vorigen Falle, das Feld wäre hell bei gekreuzten, dunkel bei parallelen Nikols.

Fig. 265.



Bei Anwendung von weifsem Lichte sind es nur gewisse Farbenstrahlen, welche vollständig aufgehoben oder in der anderen Stellung der Nikols vorzugsweise verstärkt werden. Die doppelbrechende Platte erscheint daher in den beiden Stellungen der Nikols mit complementären Tinten gefärbt Bei Anwendung eines gewöhnlichen Kalkspathprismas als Analysator sieht man beide complementäre Bilder neben einander.

Wenn sie noch theilweise über einander greifen, geben sie an dieser Stelle Weifs.

Bringt man eine dünne und übrigens keilförmig zugeschliffene Platte eines doppelbrechenden Krystalls, z. B. von Gyps, in der angegebenen Lage zwischen die gekreuzten Nikols, so beobachtet man eine Reihe von farbigen Streifen, ganz den Farbenordnungen der Newton'-chen Ringe (s. Art Farbe) folgend. Am dünnsten Theile ist der Keil farblos, weil hier der Gangunterschied von *o* und *e* nur noch einen kleinen Bruchtheil der Wellenlängen sämmtlicher Farbenstrahlen beträgt. Weiterhin verschwinden zuerst die violetten und blauen Strahlen und die Färbung geht durch Gelblich-weifs, Orange in Roth, der ersten Ordnung über; von da ab tritt zunächst die Auslöschung der gelben und rothen Strahlen ein, es folgt daher ein blauer Streifen u. s. w. Wenn der Gangunterschied von *o* und *e* so grofs geworden ist, dass man ihn als ein Vielfaches der Wellenlängen sehr zahlreicher, durch das ganze Spectrum verbreiteter Strahlen ansehen kann, geben die übrigen Strahlen zusammen setst Weifs; Platten über eine gewisse Dicke hinaus erscheinen daher im polarisirten Lichte nicht mehr gefärbt. Wenn man aber das weifse Licht, welches durch eine solche Platte gegangen ist, mit dem Prisma zerlegt, so findet man das Spectrum mit einer grofsen Menge schwarzer Linien durchzogen. Alle die Strahlen, deren Wellenlängen in dem Gangunterschiede von *o* und *e* gerade aufgehen, sind verschwunden. Bei parallelen Nikols zeigen die Streifen des Gypskeiles die complementäre Färbung, und es geht hieraus hervor, warum unpolarisirtes Licht die Krystallplatten nicht färben kann, da man in diesem alle möglichen Azimuthe der Polarisation hat, so dass die Färbung, welche gewisse Schwingungen geben, durch die complementäre Farbe, welche von anderen Schwingungen herrührt, zu Weifs ergänzt wird.

Will man bestimmen, von welcher Ordnung die Farbe eines Krystallplättchens im polarisirten Lichte ist, so braucht man dasselbe nur über den eben beschriebenen Keil so zu legen, dass *o* des Plättchens mit der Schwingungsrichtung *e* des Keils zusammenfällt. An der Stelle, an welcher Plättchen und Keil gleiche Gangunterschiede geben, compensiren sich ihre Wirkungen, man sieht bei gekreuzten Nikols einen schwarzen, bei parallelen einen weifsen Streifen, und kann am Keil die Farbenordnungen bis zu diesem Streifen hin abzählen.

Platten, welche senkrecht auf die optische Axe geschnitten sind, geben die bis jetzt beschriebenen Farbenerscheinungen (im parallelen Lichte) nicht, weil in Richtung der Axe die Strahlen *o* und *e* gleiche Geschwindigkeit haben.

Wenn man von einem nahen Lichtpunkte divergentes Licht durch die Krystallplatte, welche zu diesem Zweck am Besten zwischen gekreuzte Turmaline gebracht wird, gehen lässt, oder wenn man die Turmalinzange, welche den Krystall fasst, so nahe vor das Auge bringt, dass die Sehstrahlen nach dem optischen Mittelpunkte des Auges stark convergiren, so treten Farbenerscheinungen auf, welche wir für die einaxigen und zweiaxigen Krystalle gesondert betrachten.

Eine Platte eines einaxigen Krystalls, deren parallele Flächen senkrecht auf der Axe stehen, zeigt bei gekreuzten Turmalinen die Erscheinung von concentrischen farbigen Ringen, durchschnitten von einem dunkeln Kreuze (Fig. 266). — Um die Bildung der Ringe zu verstehen, hat man sich nur zu erinnern, dass die beiden

Strahlen längs der Axe *b a* (Fig. 267) gleiche Geschwindigkeit haben,

Fig. 266.

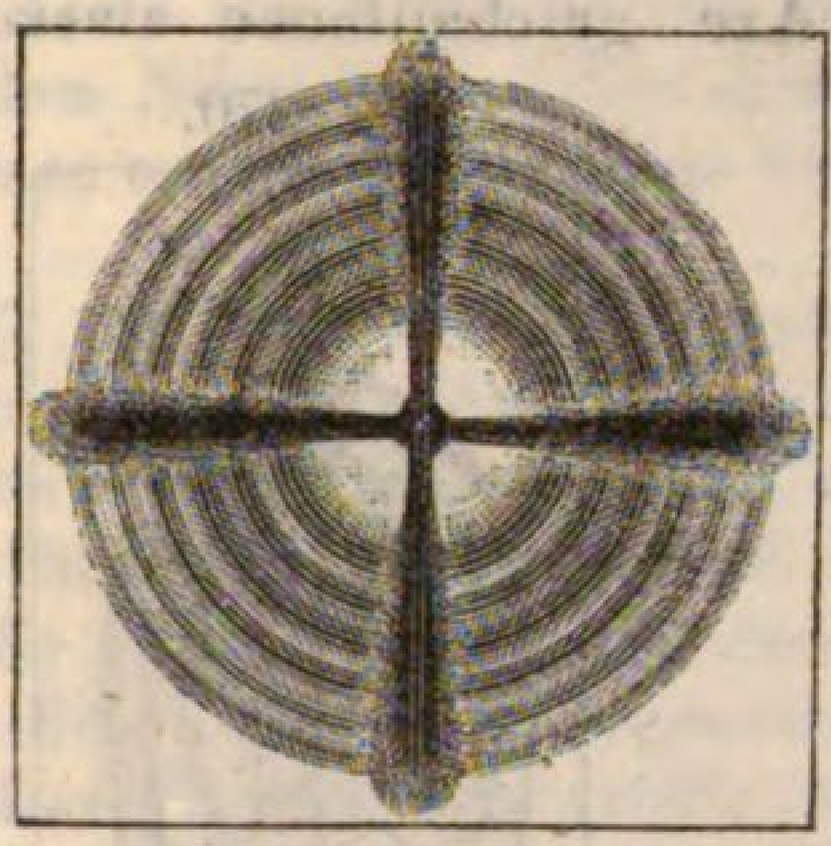
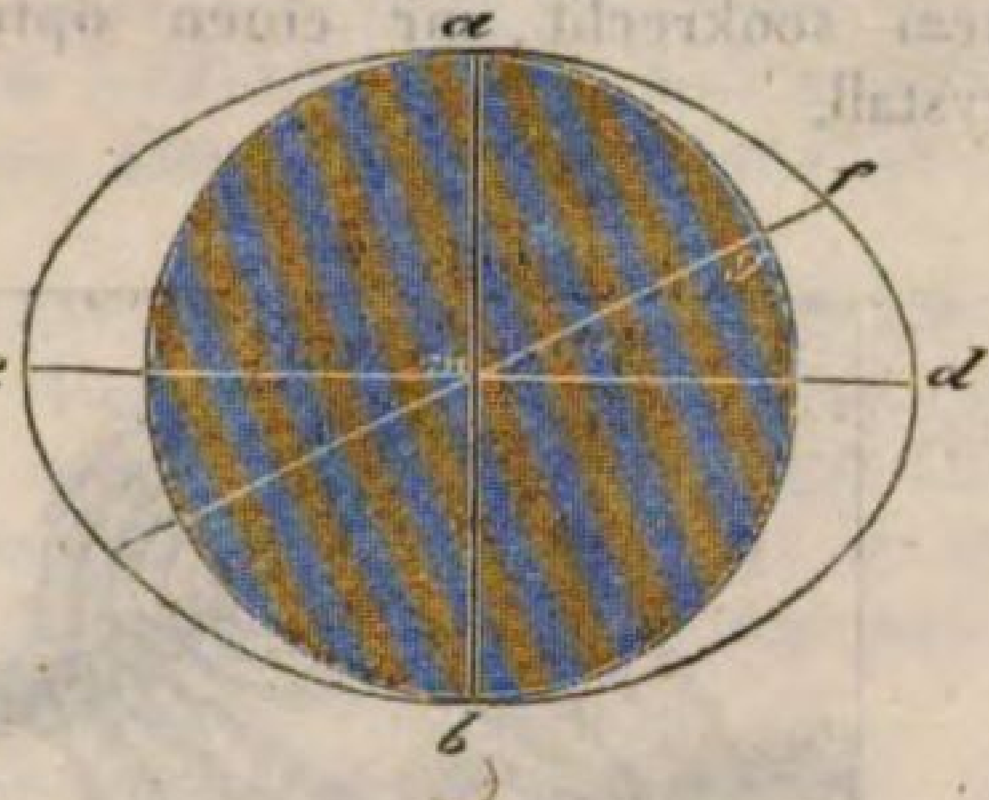


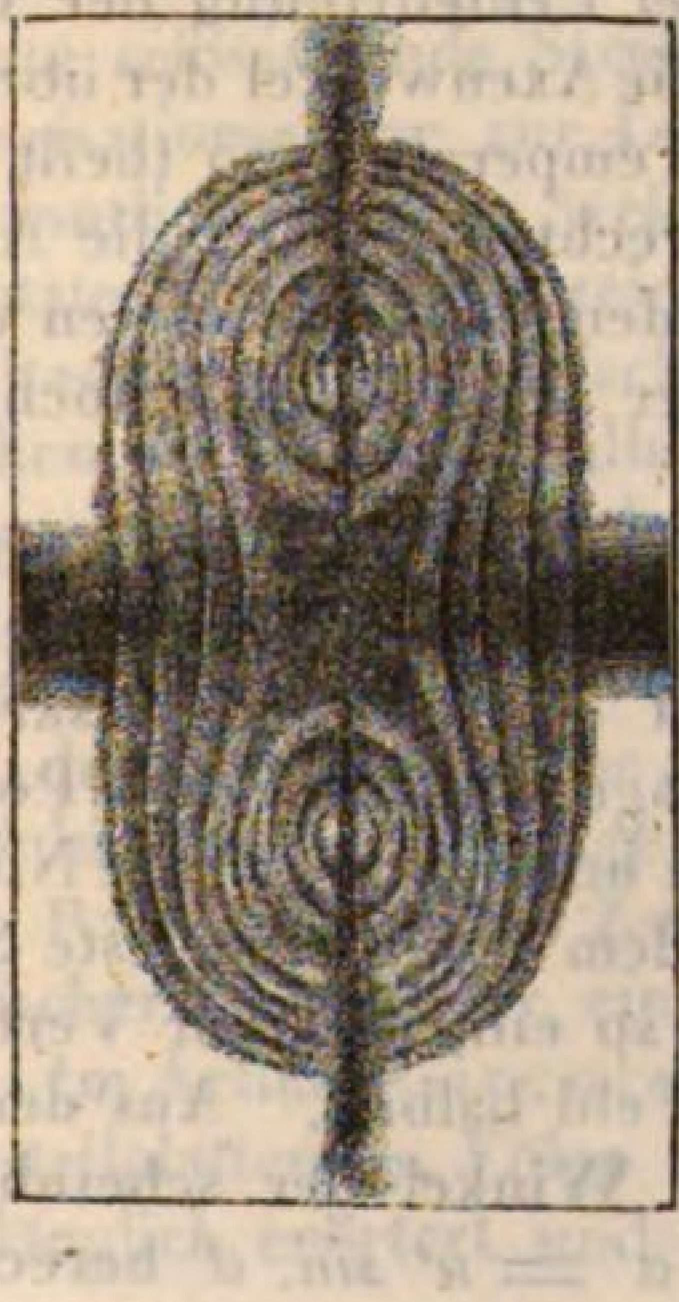
Fig. 267.



dass aber der Gangunterschied von *o* und *e* zunimmt, je mehr die Strahlen gegen die Richtung der Axe geneigt sind, und zwar aus zwei Gründen. Erstens und hauptsächlich, weil die Geschwindigkeit beider Strahlen immer verschiedener wird, und zweitens, weil die in der Platte durchlaufene Dicke zunimmt. Die nämlichen Streifen, welche man bei dem Keil parallel angeordnet sieht, legen sich aus den angeführten Gründen hier concentrisch um die optische Axe. Sind die Schwingungen, welche die erste Turmalinplatte durchlässt, horizontal, so fallen sie bei allen Strahlen, welche in der Ebene *c d* durchgehen, in den Hauptschnitt, und stehen für alle Strahlen, welche im Hauptschnitt *a b* durchgehen, senkrecht auf demselben. Diese Strahlen werden daher nicht doppelt gebrochen, sie ändern ihre Schwingungsrichtung nicht und werden darum vom zweiten Turmalin absorbirt. Daher das schwarze Kreuz, welches sich bei parallelen Turmalinen in ein weifses Kreuz verwandelt. Je stärker doppelbrechend der Krystall und je dicker die Platte ist, desto enger rücken die Ringe zusammen.

Die Färbung der Ringe ändert sich etwas je nach dem Verhältniss der Doppelbrechung bei den verschiedenen Farbenstrahlen; einen ganz abnormen Charakter hat sie bei dem Apophyllit, da dieser, wie oben angeführt wurde, positiv für die blauen und negativ für die rothen Strahlen ist.

Fig. 268.



Eine senkrecht auf die Mittellinie geschliffene Platte eines optisch zweiaxigen Krystalls, so zwischen zwei Turmaline gebracht, dass die Ebene der optischen Axen parallel der Axe eines der Turmaline berichtet ist, zeigt das Ringsystem Fig. 268. Die Entstehung des schwarzen Kreuzes ist die nämliche, wie im vorhergedachten Falle der einaxigen Krystalle. Da aber der Gangunterschied der beiden Strahlen *o* und *e* im zusammengesetzten Verhältnisse der Neigung gegen die beiden optischen Axen wächst, so hat man hier die um beide Axen geschlungenen Farbenlinien, welche von Lemniscaten nicht viel abweichen. — Die Erscheinung ver-

wandelt sich in die der Fig. 269, wenn die Platte gedreht wird, so dass die Ebene der Axen den Winkel der Schwingungsrichtungen der beiden Turmaline halbirt. — Fig. 270 zeigt die Erscheinung an einem senkrecht zur einen optischen Axe geschnittenen zweiaxigen Krystall.

Fig. 269.

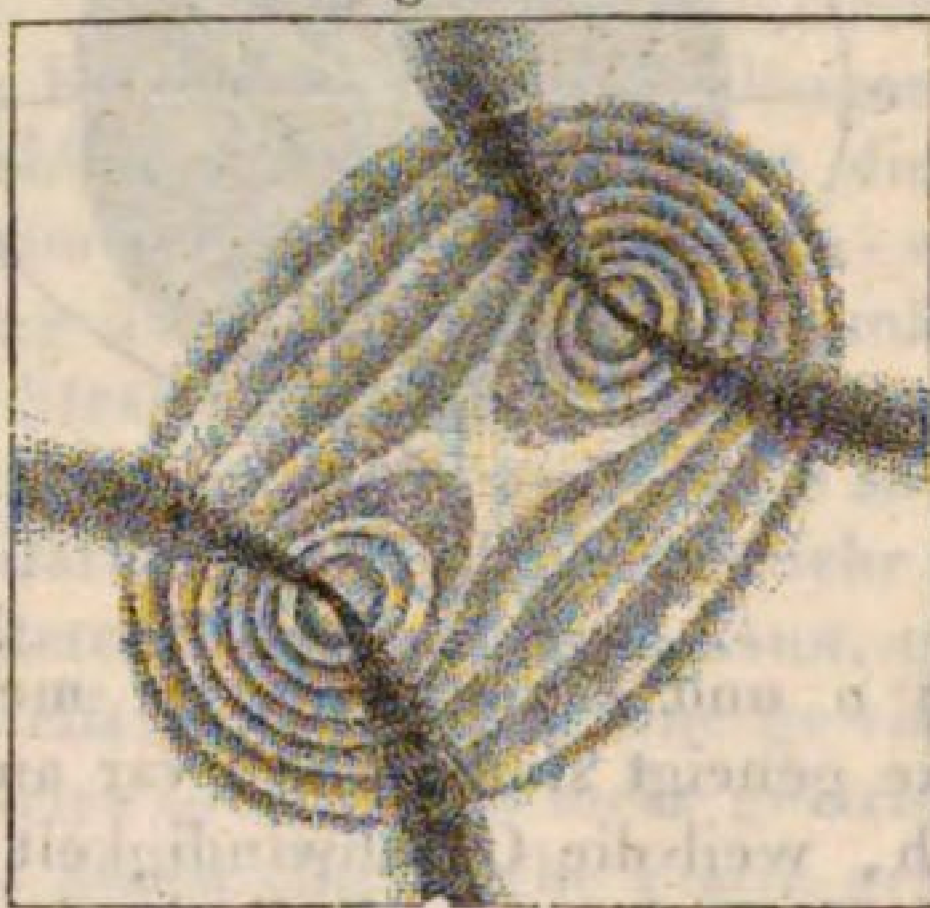


Fig. 270.



Die Farbenvertheilung in der Nähe der Axenpunkte zeigt deutlich, ob der Axenwinkel von den violetten zu den rothen Strahlen hin wächst oder abnimmt. Ersteres ist z B. bei dem weinsauren Kali, letzteres bei dem Salpeter der Fall. — Bei den Krystallen des monoklinischen, sowie des di- und triklinischen Systems haben selbst die Elasticitätsaxen für die verschiedenen Farbenstrahlen nicht einerlei Richtung. So ist die Lage der Mittellinie beim Gyps, Diopsid und ameisensauren Kupferoxyd je nach der Farbe verschieden. Im Borax, Adular, der Weinsäure, dem essigsauren Natron haben zwar die verschiedenen Farben die nämliche Mittellinie, aber verschieden gerichtete Normalen, so dass also die Ebenen der Axen sich mit der Brechbarbeit des Lichtes ändern.

Höchst merkwürdig ist bei manchen zweiaxigen Krystallen der Einfluss der Temperaturerhöhung auf die optischen Erscheinungen. Der Glauberit z. B. ist bei gewöhnlicher Temperatur für violettes Licht einaxig, für alle übrigen Farben zweiaxig. Bei Erniedrigung der Temperatur theilt sich auch die violette Axe, und die Axenwinkel der übrigen Strahlen wachsen. Erhöht man dagegen die Temperatur, so theilt sich die violette Axe in einer zu der vorigen senkrechten Ebene, die Axenwinkel der übrigen Farben nehmen ab, werden Null und treten dann ebenfalls in die andere Ebene über, in welcher sie sämmtlich noch vor der Siedhitze des Wassers liegen.

Um die Axenwinkel zu messen, bedient man sich am Besten homogener Beleuchtung. Man befestigt eine senkrecht zur Mittellinie geschnittene Krystallplatte über den Mittelpunkt eines Repetitionskreises so, dass die Ebene der Axen in horizontale Lage kommt. Zum Polarisiren und Analysiren gebraucht man am Besten horizontal gelegte Nikols, welche mit Verticalfäden versehen sind, um dem Auge eine feste Stellung zu sichern. Man stellt alsdann jedesmal so ein, dass der Verticalfaden das die Axe zunächst umgebende helle Feld halbirt. Aus dem so gefundenen Winkel $2\alpha'$ muss der eigentliche Winkel der scheinbaren optischen Axen 2α nach der Gleichung $sin.\ \alpha' = n'\ sin.\ \alpha$ berechnet

werden, worin n' der mittlere der drei charakteristischen Brechungscoefficienten für den betreffenden Farbenstrahl ist.

Alle angeführten Farbenerscheinungen treten nur auf, wenn polarisirtes Licht zur Krystallplatte gelangt. Eine solche Platte sammt analysirendem Nikol kann daher dienen, um polarisirtes Licht von unpolarisirtem zu unterscheiden. Jede Vorrichtung dieser Art heifst Polariskop.

§. 12. Ueber die Absorption des Lichtes in doppelbrechenden Krystallen ist bereits im Artikel Farbe das Wesentliche bemerkt worden, und nur etwa noch zuzufügen, dass, nach Babinet's Beobachtung, der stärker gebrochene Strahl immer auch der vorzugsweise absorbirte ist, so dass also die negativen Krystalle den ordentlichen, die positiven den aufserordentlichen Strahl vorzugsweise verschlucken.

Der Glanz der Krystalle im zurückgeworfenen Lichte wächst, wie bei den einfach brechenden Mitteln, mit dem Brechungscoefficienten. Die Farbe im zurückgeworfenen Lichte wechselt bei vielen doppelbrechenden Krystallen, je nach der Lage der Einfallsebene und der reflectirenden Fläche zu den Axen. Sie besitzen den von Haidinger sogenannten orientirten Flächenschiller, wie z. B. Kalium- und Magnesium-Platincyanür, Murexid, Hydrochinon, oxalsaures Platinoxydul, Indig, Hypersthen. Mit der dichroskopischen Loupe zerlegt sich die Farbe gewöhnlich in zwei verschieden gefärbte Felder. Eine wissenschaftliche Behandlung dieser Phänomene ist noch nicht gegeben.

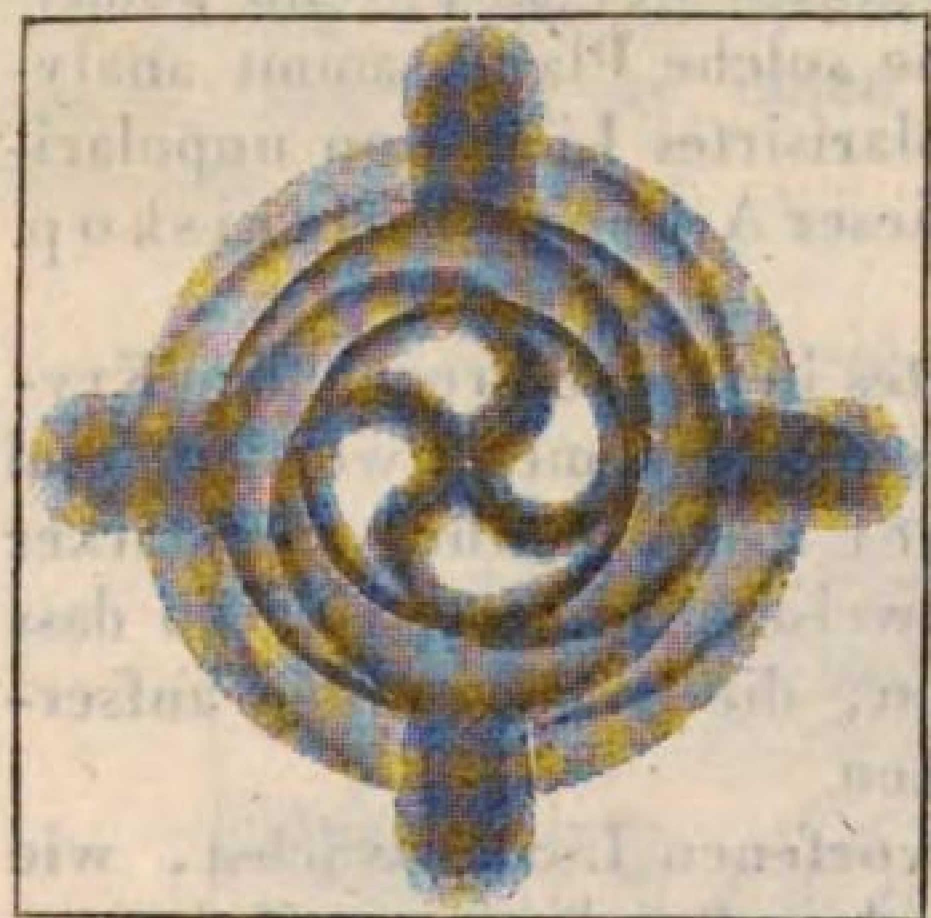
§. 13. Der Bergkrystall verhält sich gegen Licht, welches ihn senkrecht gegen die Hauptaxe durchdringt, wie jeder andere positive, optisch einaxige Krystall. Das Licht wird in zwei senkrecht gegen einander und zwar geradlinig polarisirte Strahlen zerlegt. Je mehr sich aber die Strahlen der Axenrichtung nähern, desto stärker elliptisch wird ihre Polarisation, und in der Richtung der Axe selbst durchdringen jeden Quarz zwei kreisförmig polarisirte Strahlen mit ungleicher Geschwindigkeit. Sind diese aus einem geradlinig polarisirten Strahle hervorgegangen, so setzen sie sich beim Austreten auch wieder zu einer geradlinigen Schwingung zusammen, deren Azimuth aber gegen das des ursprünglichen Strahls um so mehr gedreht ist, einen je gröfseren Gangunterschied beide Strahlen angenommen haben. Je nachdem der links oder rechts schwingende Strahl die gröfsere Geschwindigkeit hat, wird die Polarisationsebene zur Linken oder zur Rechten gedreht; und es giebt bekanntlich Quarze, welche die eine, und solche, welche die entgegengesetzte Erscheinung zeigen. Merkwürdiger Weise kann man schon an der Lage der tetartoëdrischen Plagiëderflächen, welche an den Rhomboëderflächen des Bergkrystalls vorkommen, erkennen, ob derselbe eine links- oder eine rechtsdrehender ist.

Senkrecht zur Axe geschliffene Bergkrystallplatten zeigen im divergenten Lichte, z. B. in der Turmalinzange, zwar ein Ringsystem, ähnlich dem im Kalkspathe, allein das schwarze Kreuz fehlt in der Mitte, weil hier die geradlinige Polarisation aufgehoben ist, und tritt nur gegen den Rand hin auf. Zwei gleich dicke Platten von entgegengesetzter optischer Natur über einander gelegt, zeigen die Erscheinung Fig. 271.

Im Artikel Circularpolarisation ist die Färbung, welche Bergkrystallplatten in Folge der Drehung der Polarisationsebene annehmen, hinlänglich erörtert und auch angeführt worden, dass gewisse Flüssig-

keiten ebenfalls die Fähigkeit haben, die Polarisationsebene zu drehen, wenngleich in weit geringerer Stärke als der Bergkrystall. **Links** drehen die Polarisationsebene: **Albumin**, **Terpenthinöl**, **Kirschlorbeerwasser**, Lösungen von **Gummi**, **Inulin** und **Fruchtzucker**; **rechts** drehen **Citronenöl**, **Dextrin**, Lösungen von **krystallinischem Zucker**, von **Campher** und **Weinsäure**.

Fig. 271.



Selbst im Dampfe des Terpenthinöls hat **Biot** die Eigenschaft der Kreispolarisation noch aufgefunden.

Da die Drehung der Polarisationsebene für den Chemiker und Techniker neuerdings ein Reagenz und Mittel der Analyse geworden ist, so werden wir hier noch etwas näher auf diesen Gegenstand eingehen.

Die Drehung der Polarisationsebene ist stets der Dicke der vom Lichtstrahle durchdrungenen Schicht proportional. Dies gilt vom Bergkrystall, wie von allen optisch wirksamen Flüssigkeiten, und die Erscheinung beruht demnach jedenfalls auf einem Einflusse, der durch die ganze Masse hin fortgeht.

Die Drehung der Polarisationsebenen der verschiedenen Farbenstrahlen ist nahezu dem Quadrat der Wellenlängen umgekehrt proportional. Da dieser Satz eine theoretische Begründung noch nicht erhalten hat, so kann man ihn nur als eine durch das Experiment gegebene Annäherung an die Wahrheit betrachten. — Man findet ihn bestätigt beim Quarze sowohl, als bei allen übrigen optisch wirksamen Körpern und deren Auflösungen und Verdünnungen mit Flüssigkeiten, die keine merkliche chemische Einwirkung äufsern. Nur die Weinsäure giebt eine andere Dispersion der Polarisationsebenen, die zudem bei Zusatz von Wasser oder von Borsäure Aenderungen erleidet, wie solche immer zu erwarten sind, wenn auf die optisch wirksame Substanz eine chemische Einwirkung stattfindet.

Das Vermögen, die Polarisationsebene zu drehen, hat sich bis jetzt mit Ausnahme des Quarzes nur bei Körpern organischen Ursprungs vorgefunden, es beruht auf einer Kraft, die an den Molecülen haftet, wie die Schwere, und keineswegs durch eine gewisse Anordnung der Theilchen bedingt ist. **Biot** hat diesen Satz zur Evidenz gebracht. Zuckerlösung, Terpenthinöl, durch ein Uhrwerk in die rascheste Bewegung versetzt, verlieren von ihrem Drehungsvermögen nicht das Geringste; eine in niedriger Temperatur dickflüssige, fast feste würfelförmige Terpenthinmasse, amorpher Zucker, feste Weinsäure in amorphem Zustande, rein oder mit Borsäure versetzt, zeigen nach allen Richtungen hin gleiche Einwirkung auf die Polarisationsebene; das Drehungsvermögen des Amygdalins überträgt sich in die Mandelsäure, das des Camphers in die Camphersäure, die optische Wirksamkeit beider Säuren, sowie der Weinsäure und Traubensäure, findet sich in ihren Salzen wieder, wenngleich nicht mit unveränderter Stärke. Die Krystallisation, weit entfernt, die Ursache der Drehung der Polarisationsebene zu seyn, ist vielmehr ein Hinderniss für die Beobachtung dieser Erscheinungen. Im krystallisirten Zucker, der Weinsäure und dem Campher verdeckt

die Doppelbrechung die Rotationserscheinungen. Nur in der Richtung der optischen Axen müsste man an hierzu geeigneten Stücken Aehnliches beobachten, wie beim Quarze.

Es ist hiernach klar, dass die Drehung, welche die Polarisationsebene irgend eines, z. B. des rothen Farbenstrahls durch ein Mittel erfährt, abhängig seyn muss von der besondern Natur des Mittels, proportional der Dicke der vom Lichtstrahle durchlaufenen Schicht und proportional der Dichte der optisch wirksamen Substanz. Ist die Drehung bei der Dichte 1 und Länge 1 der Säule $= (\alpha)$, so wird die Drehung α bei einer Dichte δ und Länge l seyn:

$$\alpha = l\,\delta\,(\alpha).$$

Ist aber die optisch wirksame Substanz mit einer unwirksamen gemischt, die durchaus keine chemische Einwirkung auf die erstere äufsert, und sind in der Gewichtseinheit der Mischung ε Gewichtstheile der ersteren und e Gewichtstheile der letzteren enthalten, so dass $\varepsilon + e = 1$, so ist

$$\alpha = l\,.\,\delta\,.\,\varepsilon\,(\alpha),$$

weil e überhaupt keinen Einfluss hat und so gut als nicht vorhanden ist. (α) ist von Biot das specifische Drehungsvermögen der Substanz genannt worden, es ist allein von der Natur des betreffenden Körpers und der Temperatur abhängig. Es ist in Graden ausgedrückt und wird + genommen, wenn die Polarisationsebene rechts, —, wenn sie links gedreht wird. Wenn demnach durch vorhergangene Erhitzung oder bei der Mischung eines optisch wirksamen mit einem unwirksamen Körper und bei unveränderlicher Temperatur eine Aenderung in (α) eintritt, so hat man den Beweis, dass der moleculare Zustand der optisch wirksamen Substanz sich geändert hat. — Von diesem Gesichtspunkte aus hat Biot eine grofse Reihe interessanter Untersuchungen angestellt und, durch Ausbildung der Methode, der Chemie ein neues schätzbares Hülfsmittel geliefert.

Wir führen beispielsweise nur Einiges an: Krystallisirter Zucker, in Wasser gelöst, zeigte das specif. Rotationsvermögen $(\alpha) = + 54{,}76^0$.

War der Zucker geschmolzen und erkaltet, so ist $(\alpha) = + 42{,}57^0$.

Dann im gleichen Gewicht Wasser gelöst $(\alpha) = + 44{,}36^0$.

Wenn Weinsäure mit Wasser gemischt wird, so nimmt das specifische Rotationsvermögen continuirlich zu, in der Art, dass, wenn e den Antheil Wasser in der Gewichtseinheit bedeutet, für den rothen Strahl,

$$(\alpha) = -\,1^0{,}555 + \frac{15^0{,}671\,.\,e}{1 + 0^0{,}069\,.\,e}.$$

Die berechneten Werthe weichen unmerklich von den beobachteten ab, wenn man den zweiten Theil des Nenners vernachlässigt, also

$$(\alpha) = -\,1^0{,}555 + 15^0{,}671\,e$$

annimmt, wo dann das Gesetz, wonach (α) mit zunehmendem e wächst, durch eine gerade Linie versinnlicht werden kann. Diese Thatsachen beweisen, dass die Weinsäure auf das zugemischte Wasser eine chemische Wirkung äufsert, und dass die Wassermolecüle sich gleichmäfsig an die Molecüle der Weinsäure vertheilen, ohne dass ein Sättigungspunkt erreicht wird, weil von da an die Werthe von (α) constant bleiben müssten. — Mit der Aenderung von (α) geht eine Aenderung des Dispersionsgesetzes der verschiedenfarbigen Polarisationsebenen Hand in Hand. In der obigen Gleichung $(\alpha) = A + B\,.\,e$ ist A mit der Temperatur veränderlich. Biot hatte aus Versuchen mit

Weinsäurelösungen zwischen $+ 6^0$ und $+ 26^0$ geschlossen, dass das specifische Drehungsvermögen der reinen Weinsäure, also A, bei $+ 6^0 = - 2^0,24$, bei $14^0 = - 1^0,0$, zwischen 22^0 und 23^0 gleich Null und in höheren Temperaturen zur Rechten gerichtet sey. Nachdem es Laurent gelungen war, amorphe Weinsäure in gröfseren klaren Stücken darzustellen, ergab sich die vollkommenste Bestätigung der Biot'schen Folgerungen. Noch mehr, als durch Zusatz von Wasser, wird das Drehungsvermögen der Weinsäure durch Beimengung von Borsäure erhöht. Schon ein Gehalt von $^2/_{1000}$ Borsäure giebt sich zu erkennen. Versuche mit amorphen Stücken von Weinsäure, welcher Borsäure in wechselnder Menge zugesetzt war, zeigten, dass auch in diesem Falle das specifische Rotationsvermögen durch eine Gleichung von der Form $(\alpha) = A + B\beta$ ausgedrückt werden kann, wo β den Antheil Borsäure in der Gewichtseinheit des Gemenges bedeutet. Daher gilt auch hier der Schluss, dass eine chemische Einwirkung, und zwar gleichmäfsig vertheilt auf alle Molecüle der Borsäure, eintritt. — Diese Schlüsse werden noch mehr bekräftigt durch die Wahrnehmung, dass in allen Fällen der Mischung von Weinsäure mit Wasser oder Borsäure die Dichte gröfser ist, als die aus den Mischungselementen berechnete.

Bei Mischungen von ε Theilen Weinsäure mit e Theilen Wasser und β Theilen Borsäure, so dass $\varepsilon + e + \beta = 1$, tritt ein höchst merkwürdiges Verhältniss ein. Setzt man $\frac{\varepsilon}{\beta} = \varrho$, so wächst die optische Kraft bei Zusatz von Wasser, so lange $\varrho > 11^1/_3$, für $\varrho = 11^1/_3$ aber bleibt die Drehungskraft bei jedem Grade der Verdünnung mit Wasser die nämliche; wie es scheint, wird hier durch Wasserzusatz die Verbindung zwischen Wein- und Borsäure gelockert und somit die optische Kraft einerseits eben so viel vermindert, als sie durch das Wasser an sich erhöht würde. Wenn $\varrho < 11^1/_3$, so nimmt die optische Kraft bei Wasserzusatz ab.

Die Weinsäure geht durch Erhitzen zunächst ohne Wasserverlust in Metaweinsäure über, sie beginnt dann Wasser zu verlieren, ohne dadurch theilweise unlöslich zu werden. Erst nachdem sie alles Wasser verloren, geht sie durch noch weiteres Erhitzen in die unlösliche Modification über. Ehe sie in dies letzte Stadium getreten, nimmt sie, in Wasser gelöst, augenblicklich ihr ganzes optisches Drehungsvermögen an. Dies ist aber keineswegs der Fall, wenn in die frischen Lösungen Borsäure eingebracht wird. Selbst die Metaweinsäure nimmt in diesen Mischungen nur allmälig und nach Verlauf längerer Zeit ihre volle optische Kraft an. Dennoch beweisen die Versuche, dass nicht etwa die Sättigungscapacität der Weinsäure für die Borsäure allmälig wächst, sondern dass sämmtliche Theile der letzteren gleich anfangs mit der Weinsäure in Verbindung treten, nur mit geringerer Energie, als dies bei der krystallisirten Säure der Fall ist. Allmälig nimmt die Innigkeit der Verbindung und damit das optische Drehungsvermögen zu.

Bei Gegenwart von Alkali tritt dagegen die Wirkung der amorphen Weinsäure auf die Borsäure augenblicklich ein, so dass sich in diesem Falle krystallisirte und ganz wasserfreie Weinsäure durchaus gleich verhalten. — Weinsaures Natron wird durch zugesetzten Borax augenblicklich optisch verstärkt.

Aus dem traubensauren Natron-Ammoniak und dem traubensauren

Natron-Kali krystallisiren, wie **Pasteur** gezeigt hat, zwei symmetrische Hemiedrieen, deren Lösungen die Polarisationsebene im entgegengesetzten Sinne mit gleicher Kraft drehen, so dass eine Mischung aus gleichen Gewichtsmengen beider sich optisch neutral verhält. Die aus der einen Hemiedrie abgeschiedene Säure ist die gewöhnliche Weinsäure, die Säure der andern Hemiedrie verhält sich der ersteren in jeder Beziehung analog, nur das circularpolarisirende, krystallographische und pyroelektrische Verhalten ist gerade entgegengesetzt. Die Krystalle beider Säuren sind gleich stark doppelbrechend und gehören bezüglich der Doppelbrechung der nämlichen Classe von Krystallen an. — Dass übrigens nicht congruente hemiedrische Formen und entgegengesetztes optisches Drehvermögen nicht stets mit einander verbunden vorkommen, beweisen die aus dem Zinkvitriol und dem Bittersalze krystallisirenden Hemiedrieen.

Die Drehung der Polarisationsebene kann als Mittel dienen, den Gehalt an krystallisirbarem Zucker im Safte des Zuckerrohrs oder der Runkelrübe, in Syrup und Melasse, im diabetischen Urin und der Milch zu bestimmen.

Krystallisirbarer Zucker behält in seiner wässerigen Lösung, bei jedem Grad der Verdünnung, sein specifisches Rotationsvermögen bei. Kennt man daher die Drehung, welche eine flüssige Säule, etwa von 20 Centimeter Länge bei einem bestimmten Gehalte an Zucker hervorbringt, so wird der Gehalt an Zucker einer andern Lösung, welche bei der nämlichen Temperatur die doppelte Drehung giebt, auch der doppelte seyn u. s. f. Die Ablenkung bleibt stets dem Procentgehalte proportional.

Nicht ganz so einfach ist das Verfahren, wenn die Lösung aufser dem Zucker noch andere optisch wirksame Substanzen enthält. Man beobachtet alsdann die Drehung der Polarisationsebene wie vorher, und verwandelt hierauf durch Erhitzen der Lösung mit reiner Salzsäure bis auf $+ 68^0$ den krystallisirbaren Zucker in Fruchtzucker, einen Körper von entgegengesetztem Drehvermögen, bei welcher Operation übrigens die optische Wirkung aller übrigen Körper ungeändert bleibt. Alsdann macht man eine zweite Beobachtung der Drehung der Polarisationsebene und schliefst alsdann auf folgende Weise auf den anfänglichen Gehalt an krystallisirbarem Zucker. Es sey die Drehung, welche 1 Procent krystallisirbaren Zuckers in einer Säule von 20 Centimeter Länge hervorbringt, $= \alpha$, die von 1 Proc. anderer optisch wirksamer Substanzen herrührenden Drehungen β, $\gamma \ldots$, wo man diesen Gröfsen das positive oder negative Zeichen giebt, je nachdem die Drehung nach rechts oder links erfolgt, es sey ferner der Procentgehalt an Zucker A, an den anderen Substanzen B, $C \ldots$, so ist im Ganzen die beobachtete Drehung

$$D = \alpha A + \beta B + \gamma C \ldots,$$

und, nach der Umwandlung von A, wenn ein Procent Fruchtzucker die Drehung $- \alpha'$ giebt, hat man

$$D' = - \alpha' A + \beta B + \gamma C \ldots,$$

also $D - D' = (\alpha + \alpha') A$, woraus man $A = \frac{D - D'}{\alpha + \alpha'}$ findet. Die Gröfse α' nimmt mit steigender Temperatur ab, daher der nämliche Werth $D - D'$ bei niedriger Temperatur auf einen geringeren Procentgehalt schliefsen lässt, als bei höherer Temperatur. Es müssen daher für

die bei den Beobachtungen gewöhnlichen Temperaturen die Werthe von α' im Voraus bekannt seyn, und man hat bei der Ablesung D' jedesmal auch die Temperatur zu notiren.

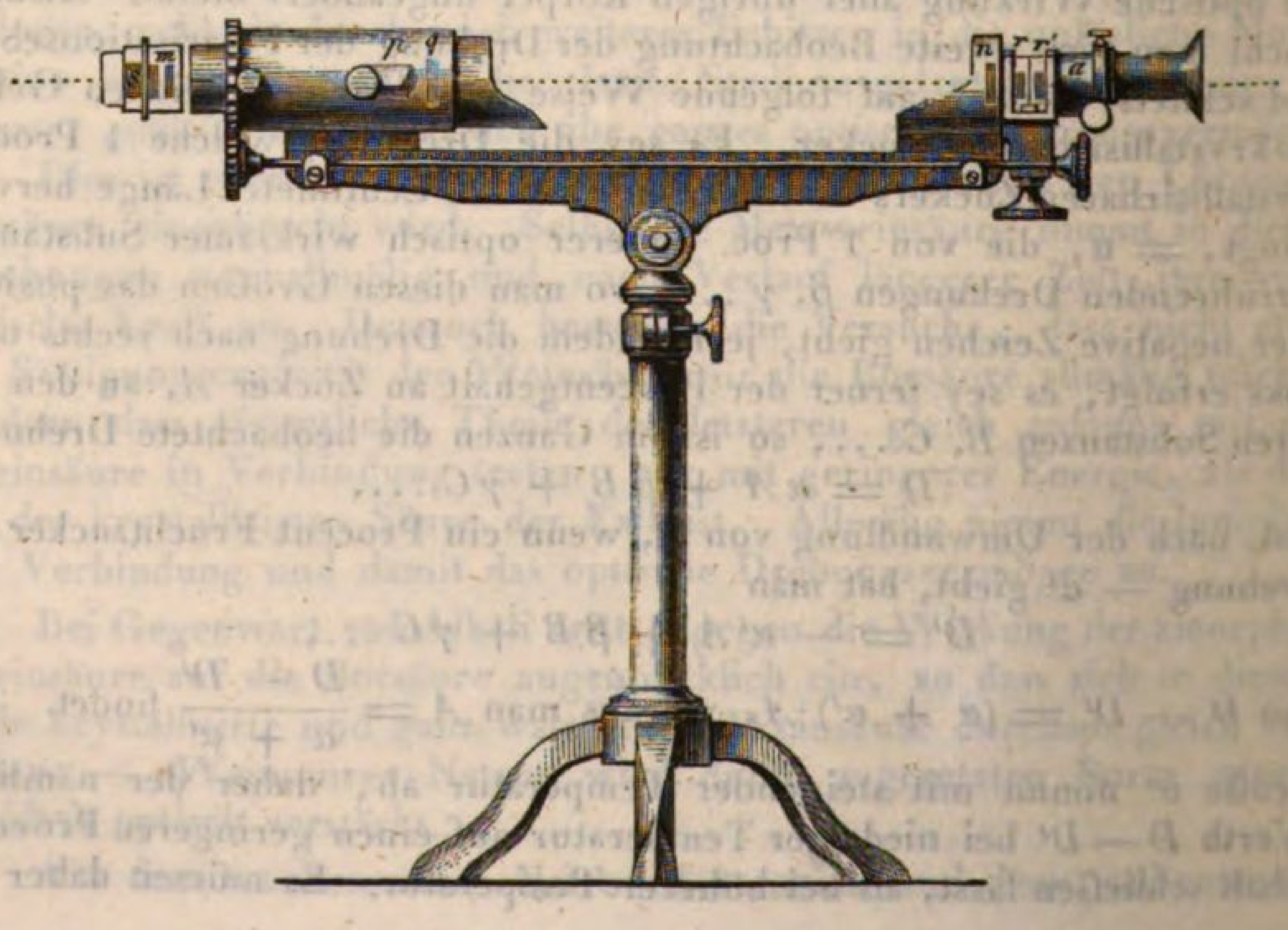
Das Gelingen dieser ziemlich expeditiven Methode der Zuckerbestimmung hängt ganz von einem Grade der Vollkommenheit des Apparates ab, wie ihn erst neuerdings die Soleil'schen Saccharimeter erreicht haben.

Zunächst ist leicht einzusehen, dass die Spiegelpolarisation zu diesem Zwecke unbrauchbar ist, da sie an sich unvollkommen und die Reflexion an einigermaafsen gut polarisirenden Substanzen viel zu lichtschwach ist.

Der einfachste Saccharimeter besteht aufser der Röhre, welche an beiden Enden mit Spiegelplatten geschlossen und zur Aufnahme der Lösungen bestimmt ist, aus einem polarisirenden Nikol (p) von unveränderlicher Stellung und einem zweiten analysirenden (a), welcher sich mit einem Nonius an einer Kreistheilung herbewegt. Will man die Röhre in verticaler Stellung gebrauchen, so muss man das Licht noch durch Reflexion an einem guten Metallspiegel in den Nikol p lenken. Wendet man dagegen die Röhre, wie gewöhnlich, horizontal an, so kehrt man sie entweder gegen eine Spalte im dunkeln Zimmer, welche durch einen Heliostaten Sonnenlicht erhält, oder gegen eine Lampe, indem man etwa noch das Licht durch ein rothes Glas homogen macht. — Ist die Röhre leer oder mit einer optisch unwirksamen Flüssigkeit gefüllt, so sind die Schwingungsebenen beider Nikols gekreuzt und Null des Nonius auf Null der Theilung. Bei dem geringsten Zusatz von Zucker zur Lösung muss man den Nikol (a) zur Rechten drehen, um das Feld wieder vollständig zu verdunkeln.

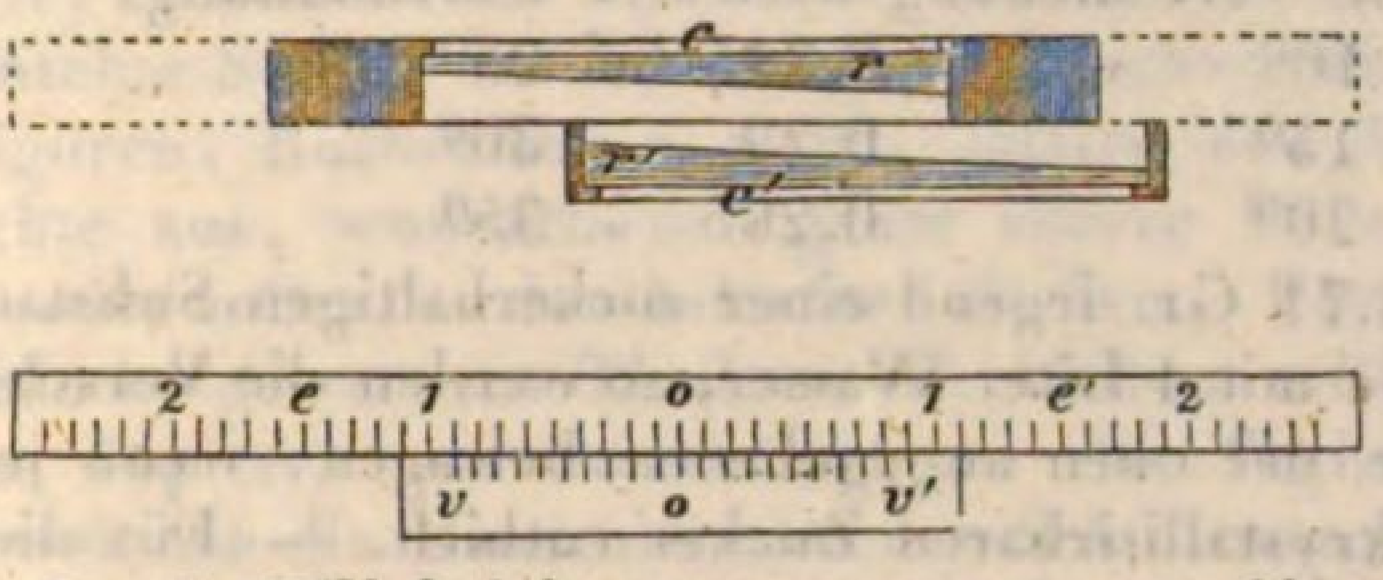
Da indessen bei diesem Verfahren immer noch eine Unsicherheit von einigen Graden bleibt, so hat Soleil den Apparat in folgender Weise vervollkommnet. Das durch den Nikol oder das achromatisirte Kalkspathprisma (p), Fig. 272, polarisirte Licht geht zunächst durch eine senkrecht zur Axe geschnittene Bergkrystallplatte (q), welche, durch die Mitte des Gesichtsfeldes getheilt, zur Hälfte aus einem rechts drehen-

Fig. 272.



den, zur anderen Hälfte aus einem links drehenden Krystalle besteht. Ist diese Platte 3,75 Mm. dick, so erscheint sie im ordentlichen Bilde des analysirenden Prismas durchaus in einem zwischen Roth und Violett liegenden Farbenton (*couleur sensible, teinte de passage*), von welchen aus, bei der geringsten Drehung der Polarisationsebene, der Uebergang zu einem andern Farbentone sogleich besonders auffallend ist. — Soll das aufserordentliche Bild des Prismas (*a*) diesen Farbenton annehmen, so muss man die Bergkrystallplatte 7,5 Mm. dick wählen. — Weiter geht das Licht durch eine senkrecht zur Axe geschnittene Bergkrystallplatte (*n*) und hierauf durch zwei prismatische Bergkrystallplatten (*r* u. *r'*), welche in Fig. 273 in natürlicher Gröfse abgebildet sind, von gleichem, aber dem der vorigen Platte entgegengesetzten Drehungsvermögen. Die Kathetenflächen *c* und *c'* stehen senkrecht auf der Axe des Bergkrystalls und auf dem Wege des Lichts im Instrumente. Beide Prismen, deren brechende Winkel im entgegengesetzten Sinne liegen, können in ihren Fassungen mittelst eines Triebwerks so über einander hergeschoben werden, dass sie eine Platte von veränderlicher Dicke darstellen. Wenn Null des Nonius *v v'*, welcher mit dem einen Prisma verbunden ist, auf Null der mit dem andern Prisma verbundenen Theilung *e e'* steht, ist die Summe der Dicken beider Prismen derjenigen der Platte (*n*) gleich, so dass sich die optischen Effecte beider gerade aufheben und somit der empfindliche Farbenton durch das Prisma (*a*) gesehen wird. — Die Räume von 0 bis 1 und von 1 bis 2 in der Theilung entsprechen jedesmal der Vermehrung der Plattendicke um 1 Mm.; da diese Räume in 10 gleiche Theile getheilt sind und der Nonius $^1/_{10}$ eines solchen Theils angiebt, so kann man die Veränderungen in der Dicke von $r + r'$ bis auf $^1/_{100}$ Mm. messen.

Fig. 273.



Gesetzt, man bringt nun eine farblose Lösung einer optisch wirksamen Substanz, z. B. in einer Säule von 20 Centim. Länge, in den Apparat zwischen die Platte *q* und *n*, so unterstützt das Drehungsvermögen dieser Flüssigkeit die Drehung der Polarisationsebene der einen Hälfte der Doppelplatte *q* und schwächt die Wirkung der andern Hälfte. Beide Theile nehmen darum einen verschiedenen Farbenton an, und um die Gleichheit der Färbung wieder herzustellen, muss man das Triebwerk der Prismen *r r'* in Bewegung setzen, um durch Veränderung in der Dicke dieser Platte die Wirkung der flüssigen Säule zu compensiren. Das Urtheil des Auges ist aber in diesem Falle ungleich sicherer, als bei der blofsen Anwendung zweier Nikols, wo man die Stelle der geringsten Lichtstärke aufzusuchen hat. — Freilich kann die Doppelplatte nur bei solchen Substanzen Anwendung finden, welche dasselbe Dispersionsgesetz haben wie der Quarz, weil sonst die Gleichheit der Färbung nach Einschaltung der Flüssigkeit nicht mehr erreicht werden kann. Beim Zucker trifft dies zu; als Saccharimeter ist daher das eben beschriebene Instrument vollkommen brauchbar.

Manchmal gelingt es, nicht ohne grofse Beschwerden, einer zuckerhaltigen Lösung den letzten Rest von Färbung zu nehmen. Um auch

in diesem Falle die empfindliche Farbe zu erhalten, ist am vorderen Ende des Instrumentes noch ein Nikol *s* sammt einer senkrecht zur optischen Axe geschnittenen Quarzplatte *m* zugefügt. Da hier das Prisma *p* als Analysator dient, so erhält man durch gehörige Drehung von *s* und *m* leicht eine Farbennüance, welche die eigene Färbung der Flüssigkeit so gut wie ganz compensirt.

Nach Clerget's Versuchen geben 164,71 Gr. reinen und trockenen Candiszuckers, in 1 Liter Wasser gelöst und die Lösung in einer Röhre von 20 Centim. Länge angewendet, eine Drehung der Polarisationsebene gleich der von 1 Mm. Quarz. Man muss daher Null des Nonius des Prismas *r'* bis 1 der Theilung verschieben, um die Gleichfarbigkeit beider Theile der Doppelplatte *q* wieder herzustellen. Für dieselbe Lösung beträgt die Verschiebung nach der Umwandlung:

0,39	bei 10°	0,315	bei 25°
0,365	» 15°	0,29	» 30°
0,34	» 20°	0,265	» 35°

Nimmt man nun 164,71 Gr. irgend einer zuckerhaltigen Substanz, Lösung etc. und mischt sie mit 1 Liter Wasser, so werden die Verschiebungen nur $^1/_{100}$, $^1/_{200}$ etc. der oben angegebenen betragen, wenn jene Masse nur 1, 2 ... Proc. krystallisirbaren Zucker enthielt. — Für diese Bedingungen ist die folgende Tabelle berechnet, welche also für einen Soleil'schen Saccharimeter gilt, in welchem die Röhre 20 Cm. Länge hat, und die mit dem Doppelprisma verbundene Theilung der oben beschriebenen gleich ist.

Summe der Ablesungen vor und nach der Umwandlung des Zuckers, wenn die letztere Ablesung gemacht wurde bei						Gehalt	
10°	15°	20°	25°	30°	35°	in Proc.	in 1 Liter Flüssigkeit an Grm.
1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1	1,64
13,9	13,6	13,4	13,1	12,9	12,6	10	16,47
27,8	27,3	26,8	26,3	25,8	25,3	20	32,94
41,7	40,9	40,2	39,4	38,7	37,9	30	49,41
55,6	54,6	53,6	52,6	51,6	50,6	40	65,88
69,5	68,2	67,0	65,7	64,5	63,2	50	82,35
83,4	81,9	80,4	78,9	77,4	75,9	60	98,82
97,3	95,5	93,8	92,0	90,3	88,5	70	115,29
111,2	109,2	107,2	105,2	103,2	101,2	80	131,76
125,1	122,8	120,6	118,3	116,2	113,9	90	148,23
139,0	136,5	134,0	131,5	129,0	126,5	100	164,71
152,9	150,1	147,4	144,6	141,9	139,1	110	181,18
166,8	163,8	160,8	157,8	154,8	151,8	120	197,65
180,7	177,4	174,2	170,9	167,7	164,4	130	214,21

Die nähere Anweisung, wie man die Zuckersäfte, Melassen, den diabetischen Urin, die Milch etc. vor dem Einbringen in den Saccharimeter zu behandeln hat, kann man im Artikel Saccharimetrie nachsehen.

Z.

Lichtbilder, **Photographien**, **Daguerréotype** u. s. w., werden Bilder genannt, welche auf eigens für diesen Zweck präparirten Flächen durch die verschieden starke Einwirkung von Licht bleibend hervorgerufen werden. Meistens bestehen die durch das Licht veränderlichen Präparate aus verschiedenen Silberverbindungen. Die auf silberplattirten Kupferplatten hervorgerufenen Bilder pflegt man nach ihrem Erfinder Daguerréotypien zu nennen; unter Photographien versteht man jetzt fast allgemein nur die auf präparirtem Papiere in ähnlicher Weise erzeugten Bilder. Schon den Alchemisten war es bekannt, dass Hornsilber sich durch den Einfluss des Lichtes leicht schwärze, und es sind von ihnen umständliche Vorschriften mitgetheilt worden, um das Innere von Glasflaschen mit einem Brei von Kreide, dem Chlorsilber beigemengt war, zu überziehen und dann im Dunkeln zu trocknen. Sie beklebten einzelne Stellen der Flaschen mit in schwarzem Papier ausgeschnittenen Figuren, Buchstaben u. s. w., setzten den Apparat dann dem Sonnenlichte aus, wodurch der ganze innere Ueberzug der Flasche schwarz wurde, aufser an den beklebten Stellen. Freilich durfte man, wenn die bedeckt gewesenen Theile weifs bleiben sollten, sie nach Entfernung des Papieres nur momentan an das Tageslicht bringen. Scheele erweiterte die Kenntniss von der Schwärzung des Chlorsilbers durch das Licht wesentlich durch die Beobachtung, dass verschiedenfarbiges Licht von gleicher Intensität in dieser Beziehung sehr ungleiche Wirkungen hervorbringe, dass die violetten Strahlen am kräftigsten, die gelben und rothen am schwächsten einwirken. Ritter zeigte 1801, dass, wenn man das Sonnenspectrum auf eine mit Chlorsilber überzogene Fläche fallen lasse, die Beobachtung von Scheele sich vollständig bestätigt finde, dass aber die schnellste und intensivste Wirkung der Sonnenstrahlen noch aufserhalb des blauen Endes des Sonnenspectrums falle, dass also noch stärkergebrochene, nicht sichtbare Strahlen, jetzt gewöhnlich mit dem Namen der chemischen Strahlen bezeichnet, die eigentlich wirksamen seyen. Schon im Jahre 1800 beobachtete der berühmte Astronom Herschel an den das Sonnenlicht begleitenden Wärmestrahlen entgegengesetzte Eigenschaften; sie sind weniger brechbar als selbst die gelben und rothen Strahlen des Spectrums, und die gröfste Wärmeentwickelung findet daher an der rothen Gränze des Sonnenspectrums statt, wo die chemische Wirkung fast ganz verschwunden ist. Im Jahre 1801 beschäftigten sich Wedgwood und Humphry Davy damit, Abdrücke von Kupferstichen zu erzeugen, indem sie dieselben auf Papier legten, welches mit Silbersolution überstrichen war. Davy stellte sogar auf solchem Papiere Bilder mit Hülfe des Sonnenmikroskops dar. Aber es gelang ihnen nicht, dieselben zn fixiren, d. h. so zu behandeln, dass völlige Schwärzung des Papieres, bei späterer Einwirkung von Licht auf dasselbe, hätte verhindert werden können.

Im Jahre 1814 beschäftigte sich Niepce mit Versuchen, um die Eigenschaft mancher Harze, dass sie, in dünner Lage dem Lichteinfluss ausgesetzt, nachher von ihrem gewöhnlichen Lösungsmittel schwieriger hinweggenommen werden, zur Erzeugung von Lichtbildern zu benutzen. Er machte dünne Harzüberzüge auf polirte Kupfer- oder Silberplatten, setzte diese in einer *Camera obscura* der Lichteinwirkung aus und entfernte dann durch Lösungsmittel das Harz von denjenigen Stellen, die am wenigsten durch das Licht getroffen worden waren. Die freigelegten Stellen der polirten Metallplatten bildeten auf diese Weise starkspie-

gelnd die Schatten, die mit Harz überdeckt gebliebenen Stellen dagegen die Lichtpunkte des in der *Camera obscura* aufgefangenen Bildes. Später wurde Niepce mit Daguerre bekannt, der nach Erreichung desselben Zieles auf mancherlei anderen Wegen strebte. Sie versuchten die Schatten ihrer Bilder, also die freien Stellen der polirten Metallplatten durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, Jod u. s. w., dunkler hervortreten lassen. Damals nannten sie ihre Methode »Heliographie«. Daguerre verfolgte nach dem Tode von Niepce in Gemeinschaft mit dessen Sohn ohne Unterlass dasselbe Ziel und war endlich im Jahre 1839 so glücklich, der Pariser Akademie, gegen Zahlung einer National-Belohnung, öffentlich ein vollständig vollendetes Verfahren vorlegen zu können, wonach er jedes in einer *Camera obscura* aufgefangene Bild, binnen der Zeit einer Viertelstunde, mit der gröfsten Schärfe in allen, auch den feinsten Einzelheiten sowohl der Form wie der Lichtstärke, auf einer polirten Silberplatte zu fixiren, d. h. gegen fernere Lichteinwirkung unempfindlich zu machen und so bleibend zu erhalten im Stande war.

Dieses Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass man auf die polirte Silberplatte zuerst Joddämpfe einwirken lässt, so dass sie sich mit einer dünnen Schicht von Jodsilber überzieht, darauf die jodirte Silberschicht in der *Camera obscura* eine Zeit lang der Lichteinwirkung des Bildes aussetzt, und dann Quecksilberdämpfe sich darauf niederschlagen lässt, welche, je nachdem die Jodsilberschicht von dem Lichte mehr oder minder verändert worden, verschiedene Wirkung darauf hervorbringen, wie später näher erläutert werden soll. Das hierdurch in Schatten und Licht kräftig und richtig hervortretende Bild muss nun nur noch von den vorhandenen Jodverbindungen befreit, für fernere Lichteinwirkung unempfindlich gemacht werden, was durch Einlegen der Platte in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron leicht geschieht.

Seit Daguerre's Verfahren veröffentlicht worden ist, hat man nur eine wesentlich neue Operation hinzugefügt. Dies ist die Ueberziehung der Bilder mit einer dünnen Goldschicht, die denselben nicht allein eine gröfsere Festigkeit giebt, so dass sie durch leise Berührung u. dergl. nicht mehr ausgewischt werden, sondern auch ihre Schönheit vermehrt. Aber unzählig sind Veränderungsvorschläge, alle einzelnen Operationen des Verfahrens betreffend, z. B. die gröfsere Schnelligkeit in der Erzeugung des Bildes bezweckend, was wenigstens für die Aufnahme von Porträten u. dergl. von grofser Wichtigkeit, ja fast unentbehrlich ist, zum Theil auf sicheres Gelingen unter allen Umständen hinzielend. In einer Beziehung kann man die Anfänger in diesen Versuchen nicht genug warnen; sie pflegen nämlich sehr häufig die Schuld des Misslingens ihrer Versuche zu eilig in der Mangelhaftigkeit der bekannten Methoden zu suchen. Man wird finden, dass viele der bekannt gemachten Vorschriften gute Resultate zu liefern im Stande sind, die einen rascher, die anderen langsamer, noch andere nur nach Ueberwindung grofser Schwierigkeiten oder mit Aufwendung von viel Sorgfalt und Beobachtung; aber man wird bald lernen, nach allen guten Vorschriften zu arbeiten, wenn man eine erst ganz sich zu eigen gemacht hat; dagegen wird man gewöhnlich nie dahin gelangen, sicher zu operiren, wenn man sich gewöhnt, heute so und morgen anders zu verfahren und jeden Augenblick Veränderungen zu versuchen.

Es würde weit über die Gränzen dieses Artikels hinausgehen,

wollte man alle bekannt gewordenen Verfahrungsweisen, die gute Resultate liefern, hier besprechen. Es soll daher nur ein brauchbares Verfahren für die Daguerréotypie und eines für die Bilder auf Papier beschrieben, und an den betreffenden Orten bisweilen eine oder die andere Abweichung in Einzelheiten der Methode erwähnt werden, ohne deshalb behaupten zu wollen, dass das Angeführte unbedingt das Beste oder das allein zu günstigen Resultaten Führende sey.

Der ganze Process der Darstellung von Lichtbildern auf der polirten Fläche von Silber- oder silberplattirten Platten lässt sich in sechs wesentliche Operationen getheilt darstellen.

1) Das Reinigen und Poliren der Platten.

2) Die Jodirung oder die Darstellung einer für das Licht empfindlichen Schicht durch Einwirkungen von Jod, Brom und Chlor einzeln, oder nach einander, oder in Verbindung auf die Platten.

3) Die Einwirkung des Lichtes auf die präparirte Platte in der *Camera obscura*.

4) Das Hervorrufen der Bilder durch Quecksilberdämpfe.

5) Die Fixirung oder die Entfernung der noch vorhandenen für das Licht empfindlichen Schicht.

6) Die Vergoldung und Trocknung des Bildes auf der Platte.

Das Reinigen und Poliren der Platten.

Vor allen Dingen hat man auf die Beschaffung guter, nicht zu schwach plattirter Silberplatten zu sehen, weil, wenn durch das Putzen das Kupfer irgendwo blofsgelegt werden sollte, man Flecken erhält, und es aufserdem oft sehr wünschenswerth ist, eine Platte mehrmals zu nutzen, wenn nämlich etwa das erste darauf erzeugte Bild verdirbt. Die schwächsten silberplattirten Platten, welche man anwenden sollte, pflegen in den französischen Fabriken mit 1,40 bezeichnet zu werden; besser sind die 1,20 gestempelten. Man kauft am liebsten ganze Platten. und zertheilt sie nach der Gröfse, die man bedarf, indem man sie auf eine ebene Holzunterlage legt und mit einer scharfen stählernen Spitze, welche man an einem aufgelegten flachen Lineale herführt, Linien einreifst, die mindestens $^2/_3$ der Platte durchdringen. Die Platte lässt sich dann leicht brechen, ohne sich dabei zu verbiegen. Letzteres ist sorgfältig zu verhüten, da es nachher schwer gelingt, die Platte wieder zu ebnen.

Auf keine Operation ist mehr Sorgfalt zu verwenden, als auf das gehörige Putzen und Poliren der Platten. Man scheue in dieser Beziehung keine Mühe, denn wenn der Spiegel der Platte nicht vollkommen ist, führt spätere Sorgfalt nicht mehr zum Ziele. Man hat diese Operation anfangs sehr viel schwieriger gemacht durch Anwendung sehr vieler Putzmittel nach einander; man gelangt vollkommen zu seinem Zweck, wenn man nur recht fein geschlemmten Tripel und die feinste geschlemmte Sorte englisches Roth anwendet, welche zu haben ist. — Man befestigt die Platte auf eine ebene Unterlage. Diese muss um sehr weniges kleiner, keinenfalls aber gröfser als die Platte seyn. Unter den vielen hierzu vorgeschlagenen Einrichtungen scheint die einfachste und zweckentsprechendste folgende zu seyn. Eine kleine Schraube in Form der Tischlerklemmen ist auf ihrer oberen Seite mit einer Nuth versehen, so dass sich die verschieden grofsen Holzplatten, welche der Silberplatte beim Putzen als Unterlage dienen sollen und die auf ihrer Unterseite

mit einer querlaufenden, vorstehenden Leiste versehen sind, alle leicht darauf schieben und befestigen lassen. Die Schraube wird an einen fest stehenden Tisch geschroben, die Holzplättchen überzieht man mit Plattenkautschuk und befeuchtet diesen mit etwas Terpenthinöl. Dadurch wird er hinreichend klebrig, um die Platten während des Putzens genügend festzuhalten. Durch einen seitlichen Druck können sie aber leicht wieder abgenommen werden, ohne sich zu verbiegen. — Man drückt die Silberplatte mit ihrer Rückseite gleichmäſsig auf den Kautschuk, streut dann etwas Tripel darauf, giebt einige Tropfen destillirtes Terpenthin- oder Lavendelöl hinzu und reibt mit einem kleinen Bausche von Baumwolle stets in kleinen Kreisen herum und in allen Richtungen etwa so, wie wenn man Farben auf der Marmorplatte zu reiben pflegt. Von der Brauchbarkeit des zu verwendenden Oeles überzeugt man sich dadurch, dass man einen Tropfen desselben auf Schreibpapier fallen lässt, welches davon, wie von fettem Oele, durchdrungen und durchsichtig wird. Wenn der Fleck beim Erwärmen verschwindet, so ist das Oel brauchbar; verschwindet er nicht, so muss das Oel rectificirt werden. Hierauf wischt man mit Baumwolle, die möglichst zart und frei von Knötchen und Holztheilen seyn muss, die Platte rein, giebt nochmals etwas Tripel und einige Tropfen absoluten Alkohol darauf und verfährt wie vorher. Dann polirt man mit trockenem Tripel nach, stäubt diesen sorgfältig ab, bringt etwas engliches Roth darauf und polirt mit Hülfe eines Baumwollenbäuschchens. Es ist gut, das englische Roth in einem Porcellantiegel über der Spirituslampe schwach, aber lange, auszuglühen und dann in einer hermetisch schlieſsenden Flasche mit Glasstöpsel aufzubewahren. Ein mit weiſsem Baumwollensammet überzogenes Holzklötzchen, worauf man etwas englisches Roth gestreut hat, dann ein zweites gleich vorgerichtetes Klötzchen, welches die zurückbleibenden Spuren des Polirmittels hinwegnimmt, und zuletzt eine solche vollkommen reine, etwa 1 — 1½ Fuſs lange, 2 Zoll breite Sammetbürste dienen zur Vollendung des Polirens. Dabei vergesse man nicht, jedesmal zuletzt, ehe man die Bürsten wechselt, in der auf die Stellung, welche das Bild auf der Platte einnehmen soll, senkrechten Richtung, über die Platte mehrmals kräftig hin- und herzufahren. Die Platten erhalten dadurch eine zwar kaum bemerkliche, aber doch für die Ansicht des vollendeten Bildes vortheilhafte horizontale Streifung. Das letzte Poliren mit dem reinen Sammet sollte jedesmal so heftig geschehen, dass die Platte dadurch etwas warm wird, und dieselbe dann unmittelbar in den Jodirungskasten gebracht werden. Die Reinigung und erste Polirung mit englischem Roth kann mehrere Tage vorher ohne Nachtheil vorgenommen werden, wenn man die Platten alsdann in einem kleinen, mit Nuthen versehenen Kasten aufbewahrt, wo sie sowohl vor gegenseitiger Berührung, wie vor Staub und Dämpfen geschützt sind. Das letzte Uebergeben mit englischem Roth und Poliren darf aber nur unmittelbar vor Erzeugung der empfindlichen Schicht stattfinden.

Darstellung der empfindlichen Schicht.

Daguerre wandte hierzu zuerst nur Jod an. Später sind Chlorjod und Bromjod, in Wasser aufgelöst, oder vorläufige Jodirung und dann ein Aussetzen der jodirten Platten den Dämpfen von bromhaltigem Wasser u. s. w., empfohlen worden. Jetzt pflegen Viele zuerst zu jodiren und darauf Bromkalk anzuwenden. Dieses Verfahren ist jeden-

falls sehr brauchbar, und es können die Platten noch empfindlicher gemacht werden, dadurch dass man den Bromkalk mit wenig Chlorkalk vermischt.

Diese Operationen werden auf folgende Weise vorgenommen. Man streut auf den Boden eines etwa $1\frac{1}{2}$ — 2 Zoll hohen, aus Porcellan gefertigten Gefäfses mit ebenem Boden und abgeschliffenem Rande ziemlich gleichmäfsig trockenes, zerriebenes Jod, legt darauf ein genau hineinpassendes Stück Tuch, bedeckt das Gefäfs mit einer auf beiden Seiten matt geschliffenen Glasplatte, in deren Mitte eine der Form der zu jodirenden Platte entsprechende, jedoch um ein Weniges schmälere und kürzere Oeffnung ausgeschnitten ist. Ueber diese legt man die Silberplatte, mit der polirten Fläche dem Innern des Kastens zugekehrt, und darauf noch eine zweite etwas dicke Glasplatte, deren eine Seite mit einer Kautschukplatte beklebt ist, die man mit etwas Terpenthinöl angefeuchtet und dadurch klebrig gemacht hat. Indem man sie schwach andrückt, klebt die Silberplatte daran fest. Sie erleichtert das Anfassen der Platte, wenn man sie aufhebt, um den Verlauf der Jodirung zu beobachten. Sie wird zwekmäfsig in jeder Richtung um eine Linie gröfser gewählt, als die mit der Oeffnung versehene Platte, um sie leicht anfassen zu können, ohne die letztere zu berühren. Dreht man die obere, auf der anderen Seite matt geschliffene Glasplatte herum, so bildet sie einen dichten Verschluss auf dem mit seiner ausgeschnittenen Glasplatte versehenen Jodkasten. Die runde Form der Jodkasten ist insofern bequemer, als man darauf während der Jodirung das ganze Plattensystem drehen kann und dadurch ein ungleiches Auffallen der Joddämpfe an einer Seite auszugleichen vermag. Eines zweiten, ganz ähnlichen Kastens bedarf man für die Bromirung.

Es versteht sich von selbst, dass andere ähnliche Einrichtungen, die jedoch meistens theurer und complicirter sind, für denselben Zweck dienen können. So z. B. stellen manche Daguerreotypisten den Glaskasten in einen Holzkasten, dessen obere Seite sich aufklappt; man legt in den Kasten einen genau schliefsenden hölzernen Rahmen, der die Silberplatte trägt; an der Vorderwand des Kastens ist eine kleine Thür, die an ihrer unteren Seite mit Charnieren befestigt und auf ihrer Innenseite, wo sie sich an die Seitenwand des Gaskastens im geschlossenen Zustande anlegt, mit einem Spiegel versehen ist. Oeffnet man diese Klappe um etwa 40^0 und lässt durch die Strahlen eines Kerzenlichtes die Silberplatte erleuchten, so wird sich diese in dem Spiegel abbilden. Man kann auf diese Weise die Farbe der Platte beurtheilen, welche sie durch die Jodirung angenommen hat, ohne genöthigt zu seyn, sie aufzuheben.

Die Einwirkung des Jods lässt die Silberplatte zuerst mit strohgelber Farbe erscheinen, bei längerer Einwirkung wird das Gelb lebhafter, dann goldgelb, geht alsdann in Blutroth über, welches bei noch längerer Einwirkung dunkelrosa wird. Eine stark goldgelbe Farbe, eben beginnend röthlich zu werden, macht die Platte geeignet, nun auf den Kasten zum Bromiren gebracht zu werden, um dort eine hellrosa Farbe zu erlangen, nämlich durch die Einwirkung von einigen Messerspitzen voll Bromkalk, der gleichmäfsig auf dem Boden des Gefäfses verbreitet ist. Legt man sie dann zurück auf den Jodirungskasten, so wird das Rosa bald dunkler und die Platte ist in dem zur Aufnahme des Bildes geeignetsten Zustande. Die Hauptschwierigkeit bei diesen Operationen liegt darin, die Farbentöne richtig zu beurtheilen und darnach das passende Verhältniss zwischen

Jod und Brom zu treffen. Platten, die zu wenig Brom erhalten haben, sind wenig empfindlich; bei zu starker Bromirung aber erscheinen die Bilder mit einem grauen todten Ton und wie verschleiert. Der kalte Ton, welchen Brom leicht giebt, ist sehr hässlich und nimmt sonst scharfen Bildern alle angenehme Schönheit. Zusatz von Chlorkalk, aber sehr wenig, höchstens $\frac{1}{10}$ des Bromkalkes, scheint besonders in dieser Hinsicht und in Betreff der gröfsten Empfindlichkeit sich sehr zu empfehlen; aber es ist nicht leicht die Zeit zu treffen, welche für die Aussetzung der Platten auf diesem Gemisch erfordert wird. Will man satte Bilder erhalten, so darf man anfangs nicht zu schwach jodiren. Ein stärkeres Jodiren bedingt aber auch ein stärkeres Bromiren und längere Einwirkung der zweiten Joddämpfe. Es scheint, als ob es nicht gut sey, die eben jodirte Platte sogleich zum Auffangen des Bildes zu benutzen; wenn sie 5 — 10 Minuten in dem Rahmen verschlossen gelegen hat, worin sie in die *Camera obscura* gebracht wird, scheint sie am empfindlichsten zu seyn.

Bromkalk ist sehr leicht darzustellen. Man löscht frisch gebrannten Kalk mit so wenig Wasser, dass er zu einem staubig trockenen Pulver zerfällt, breitet denselben in einer nur 1 Linie dicken Schicht auf einer Glasplatte oder einem flachen Teller aus, setzt ein flaches Schälchen oder ein Uhrglas darauf, füllt dieses mit Brom, deckt eine Glasglocke oder einen zweiten Teller darüber, verschmiert die Ränder mit Talg und lässt 4 — 6 Stunden im Dunkeln stehen. Hierauf rührt man den braunroth gewordenen Kalk um; zeigen sich noch weifse Stellen oder ist die Färbung noch blass, so giebt man mehr Brom in das Schälchen und wiederholt die Operation, bis aller Kalk eine braunrothe Farbe, etwa gleich einem Gemenge von gebranntem Ocher und Mennige, angenommen hat, überhaupt bis die Farbe durch neue Bromeinwirkung nicht mehr intensiver wird. Man muss dies Präparat, vor Licht geschützt, in sehr gut schliefsenden Flaschen aufbewahren. Uebrigens kann man in gut schliefsenden Bromirkasten mit derselben Menge während 2 — 3 Tagen operiren, ohne sie herausnehmen oder wechseln zu müssen.

Was die anderen anempfohlenen Beschleuniguungsmittel betrifft, so besteht kein Zweifel über ihre Brauchbarkeit in den Händen von solchen, welche sich damit genau vertraut gemacht haben. Aber es ist jederzeit schwer, mit verschiedenen Präparaten gut zu arbeiten, weil man nur durch häufiges Beobachten die Zeitdauer für die Einwirkung jeder anderen Beschleunigungsubstanz, und sey sie auch nur der Concentration nach verschieden, zu bemessen und die dadurch hervorgerufenen Farben auf der Silberplatte mit Sicherheit zu beurtheilen erlernt. Am Ende des Artikels findet sich die wichtigere Literatur über die Anfertigung von Lichtbildern zusammengestellt, woraus man vollständigere Nachweise über die Behandlungsweise der Platten mit anderen Beschleunigungsmitteln und deren Darstellung entnehmen kann, was hier des Raumes halber doch nur so unvollständig durchgeführt werden könnte, dass man keine genügende Anleitung darin fände.

Die Einwirkung des Lichtes.

Wenn es auf die Zeit, deren man bedarf, um die genügende Lichteinwirkung auf die präparirte Platte stattfinden zu lassen, nicht ankommt, wie dies bei der Darstellung von Lichtbildern lebloser feststehender Gegenstände der Fall ist, so bedarf man nur

einfacher Linsen oder Objectivgläser. Sollen namentlich weit entfernte Gegenstände aufgenommen werden, so wählt man eine Linse von grofsem Durchmesser und verhältnissmäfsig langer Brennweite, für nahe Gegenstände, z. B. für zu copirende Kupferstiche u. dergl. ist eine kleinere Objectivlinse von geringerer Brennweite ebenso anwendbar.

Will man aber mit diesen Apparaten portraitiren, so müssen sie auch darauf eingerichtet seyn, einerseits so schnell als möglich zu wirken und andererseits jede Verzerrung des Bildes, so weit irgend thunlich, zu vermeiden. Daher wendet man zu diesem Zweck achromatische zusammengesetzte Objective an, welche von Voigtländer in Braunschweig, nach Berechnungen von Petzval in Wien, in der vollkommensten Weise verfertigt werden. Leider vertheuert die vorzügliche Sorgfalt, welche auf die Anfertigung dieser Apparate verwandt wird, dieselben aufserordentlich. Ihr Vorzüglichkeit ist aber so grofs, dass die bedeutende Fabrik noch immer nicht den Bestellungen nachzukommen vermag.

Man hat der *Camera obscura* sehr viele Formen und Einrichtungen gegeben. Die einfachste und sehr bequeme ist folgende. Ein würfelförmiger Kasten, von dünnen Brettchen zusammengefügt, trägt in der Mitte seiner Vorderseite das Objectivglas in einer doppelten messingenen Hülse, die sich mit Hülfe einer Zahnstange nach Art der Fernröhre auseinander und ineinander schieben lässt. Diese Einrichtung gestattet, je nach der Entfernung des abzubildenden Gegenstandes, das Objectivglas weiter von der Hinterwand des Würfels zu entfernen oder es derselben zu nähern; mit anderen Worten, dasselbe stets so zu stellen, dass der Vereinigungspunkt der es treffenden Strahlen gerade auf die hintere Würfelwand fällt. Diese letztere ist wegnehmbar und besteht in einer sehr fein mattgeschliffenen Glasplatte. Nachdem man die *Camera obscura* so gerichtet hat, dass das aufzunehmende Bild an der passenden Stelle der Glastafel sich möglichst scharf zeigt, nimmt man diese heraus und setzt an ihre Stelle den geschlossenen Rahmen, welcher die präparirte Platte enthält. Da die chemisch wirksamen Strahlen nicht ganz in demselben Brennpunkte, wie die Lichtstrahlen, sich vereinigen, so ist es nöthig, durch Versuche zu ermitteln, um wieviel man das Objectivglas noch von der Platte entfernen muss, damit man das schärfste Bild erhalte, wenn man es vollkommen scharf auf der Glasplatte gesehen hat und die Einrichtung so getroffen ist, dass nach ihrer Entfernung die präparirte Silberplatte in ihrem Rahmen genau an die Stelle der Glasplatte tritt. Man hat auch hierfür eigene Apparate angefertigt, aber auf folgende Weise genügen ohne besondere Vorrichtung zwei Versuche, um genau beurtheilen zu können, um wieviel das Objectiv vorgestellt werden muss, wenn der aufzunehmende, nicht sehr entfernte Gegenstand in einer bestimmten Distanz sich befindet, was man sich ein für allemal bemerkt. Man stellt in der bestimmten Entfernung neun Bücher neben einander senkrecht so auf, dass das erste sich dem Objectiv am nächsten befindet, jedes nachfolgende aber um einen Zoll weiter zurücksteht. Man stellt so ein, dass man die mit einem Titeldruck versehenen Bücherrücken auf der Glasplatte abgebildet sieht, und zwar die Schrift des fünften am schärfsten. Dies lässt sich sehr leicht und genau beurtheilen, namentlich wenn man bei der Betrachtung derselben eine Loupe zu Hülfe nimmt, und durch Ueberhängen eines dunkeln Tuches über den Kasten der *Camera obscura* und den Kopf des Beobachters

alle seitlichen Lichtstrahlen abhält, eine Vorsicht, die das Einstellen jederzeit erleichtert. Um sich von der Nothwendigkeit der Berücksichtigung der gröfseren Brechbarkeit der chemischen Strahlen zu überzeugen, ruft man auf der präparirten Silberplatte ein Bild hervor und erkennt darauf leicht die Schrift desjenigen Bücherrückens, welche am schärfsten sich abgebildet hat. Man nimmt in derselben Weise, ohne etwas weiteres an dem Apparate und seiner Stellung gegen die Bücher zu verändern, ein zweites Bild, schraubt aber vorher das Objectiv um etwa $1/2$ Linie heraus. Entweder genügt diese Verstellung, um zu bewirken, dass die Schrift des fünften Bücherrückens auch auf dem Bilde am schärfsten zu sehen ist, und wird dann bei jedem Gegenstande, der in gleicher Entfernung wie die Bücher sich befindet, vor der Aufnahme des Bildes zu bewerkstelligen seyn, oder man erkennt leicht daran, dass die Schrift auf einem der anderen Bücher am deutlichsten erscheint, ob und wieviel man das Objectiv mehr oder weniger herausziehen muss, nachdem man möglichst genau das Bild auf der Glasplatte gesehen hat, um die schärfste Abbildung auf der Silberplatte zu erhalten. Bei der geringsten Entfernung des Gegenstandes vom Objectiv wird man die gröfste Verstellung erforderlich finden, bei grofser Entfernung ist gar keine nöthig.

Der Rahmen, in welchen man die präparirte Silberplatte einlegt, pflegt ungefähr einen Zoll dick zu seyn. Er hat die Gröfse, um genau die Rückwand der *Camera obscura* auszufüllen. Die Seite, welche dem Objectiv zugewandt wird, pflegt durch einen Schieber verschlossen zu seyn, der sich leicht in die Höhe ziehen lässt, wenn der Rahmen bereits in die *Camera obscura* gestellt worden ist; die Rückseite wird durch ein herausnehmbares Brettchen gebildet, welches so dick ist, dass es benutzt werden kann, um darauf die Silberplatte zu befestigen und ihre präparirte Oberfläche genau an die Stelle zu bringen, wo die mattgeschliffene Glasplatte sich befand, auf der man das Bild betrachtete. Dieser Rahmen gestattet somit, im dunkeln Zimmer die präparirte Platte einzulegen, er schützt sie gegen Licht, bis man sie in der *Camera obscura* an ihren Platz gebracht und den Schieber aufgezogen hat. Ist Alles zur Aufnahme des Bildes vorbereitet, so entfernt man rasch den Deckel, welchen man bis dahin vor das Objectiv gesetzt hat, und setzt ihn, wenn man die Dauer der Lichteinwirkung für genügend erachtet, wieder ebenso rasch vor. Manche haben rasch vorfallende eigens für diesen Zweck bestimmte Schirme vor dem Objectiv angebracht, um sicher zu seyn, dass sowohl der Eintritt sowie der Abschluss des Lichtes, somit seine Einwirkung auf die Platte, stets möglichst gleichzeitig und momentan stattfinde. Nachdem man den Schieber des Rahmens geschlossen, bringt man diesen in das dunkle Zimmer, um die Platte herauszunehmen und der weiteren Behandlung zu unterwerfen.

Für die Darstellung von Bildern auf Papier oder auf Glasplatten kann man denselben Rahmen benutzen, wenn man eine dünnere Deckelplatte anwendet, worauf eine Glasplatte gelegt werden kann, die das feuchte Papier trägt. Sind Glas, Holzplatte und Papier nicht dicker als der Holzdeckel mit der Silberplatte, so werden die präparirten Oberflächen sich in beiden Fällen in gleicher Entfernung von dem Objective befinden, wenn der Rahmen eingesetzt ist. Zweckmäfsig ist es, soviel Raum zwischen dem Schieber und der präparirten Oberfläche zu haben, dass man noch eine zweite polirte Glasplatte einlegen kann, so dass sich

alsdann das präparirte Papier zwischen zwei Glasplatten eingepresst befindet. Die Glasplatten müssen natürlich die passende Gröfse und an allen Seiten Widerlagen finden, damit sie beim Tragen des Rahmens nicht rutschen, noch sich verstellen können. Näheres über das Einlegen des Papieres wird später mitgetheilt.

Hervorrufen der Bilder durch Quecksilberdampf.

Das Bild wird erst durch die Einwirkung von Quecksilberdämpfen auf die präparirte Fläche sichtbar. Man bringt daher die aus dem Rahmen genommene Silberplatte in ein kleines Kästchen, dessen Boden aus einer gusseisernen Schale besteht, worin sich Quecksilber befindet, welches man vermittelst einer untergestellten Spirituslampe auf etwa 70—80° C. erwärmt; in dasselbe taucht die Kugel eines Thermometers, dessen Scala aufserhalb des Kästchens sich befindet, um leicht beobachtet werden zu können. Die Form des Kästchens ist gleichgültig, am bequemsten ist es, wenn der Deckel schräg in einem Winkel von 45° aufliegt. Die vordere Wand kann etwa doppelt so hoch wie die hintere seyn; in ersterer ist ein kleines Fenster angebracht, wodurch man bei Kerzenlicht die Wirkung der Quecksilberdämpfe beobachtet. Der Deckel ist auf seiner Innenseite mit Vorrichtungen zum Festhalten der Silberplatten versehen; er soll an seiner tiefsten Stelle mindestens drei Zoll von dem Quecksilber entfernt seyn.

Wenn bei der Einwirkung des Quecksilbers, welche so lange andauern muss, bis das Bild klar und weifs erscheint, ohne dass die dunkelsten Schatten grau werden (was von zu andauernden oder zu heifsen Quecksilberdämpfen herrührt), sich anfangs nur die hellsten Lichter des Gegenstandes zeigen, so kann man sicher seyn, dass die Platte zu kurze Zeit dem Lichte ausgesetzt gewesen ist. Erscheinen dagegen die Lichter blau, so hat das Licht zu lange auf die empfindliche Schicht eingewirkt. Hat aber die Aussetzung gerade die richtige Zeit angedauert, so bringen die Quecksilberdämpfe sogleich das ganze Bild zum Vorschein, aber schwach, und es fährt dann fort sich langsam, aber gleichmäfsig zu entwickeln. Bei je niedrigerer Temperatur dies bewirkt wird, desto langsamer, aber auch desto schöner und sicherer erreicht man die vollkommenste Entwickelung aller, auch der zartesten Lichter und Schatten.

Die Entfernung der noch vorhandenen, für das Licht empfindlichen Schicht.

Man wendet zu diesem Zweck allgemein eine Lösung von 1 Thl. unterschwefligsaurem Natron in 16 Thln. Wasser an, die man bis auf etwa 70° erwärmt, giefst davon so viel in eine Porcellanschale mit flachem Boden, dass derselbe völlig bedeckt ist, und bringt das Bild rasch hinein, so dass es sogleich ganz von der Flüssigkeit bedeckt wird. Von diesem Augenblicke an braucht das Bild nicht mehr vor dem Licht geschützt zu werden. Nach einer Minute nimmt man es aus der Flüssigkeit und legt es in destillirtes Wasser, worin es so lange verweilt, bis man zu der letzten Operation, dem Vergolden, schreiten kann.

Das Vergolden.

Die dazu dienende Flüssigkeit bereitet man sich am Besten auf die Weise, dass man 1 Gr. Chlorgold in 500 Grm. Wasser löst und

mit einer Lösung von 3 Grm. unterschwefligsaurem Natron in 500 Grm. Wasser vermischt, indem man die Goldlösung langsam in die stark umgerührte Natronlösung giefst.

Das Bild wird aus dem Wasser genommen und noch feucht horizontal auf einen dünnen Träger gelegt. Man tropft nun vorsichtig so viel von der Goldlösung darauf, als sich, ohne abzufliefsen, auf der Platte erhalten kann, und fährt mit der ziemlich grofsen Flamme einer einfachen Weingeistlampe so lange fortwährend unter derselben hin und her, bis sich eben kleine Blasen in der Flüssigkeit auf der Platte zeigen. Das Bild wird hierdurch nicht allein weniger abwischbar, sondern auch viel kräftiger und schöner. Zum Kochen darf die Flüssigkeit nicht kommen, weil sich sonst die oberste Schicht der Platte ablöst. Man stellt darauf die Platte über eine Porcellanschale auf einen kleinen Rahmen im Winkel von 45° und giefst aus einem kleinen Kessel einen dünnen Strahl von reinstem destillirten Wasser darauf. Dadurch spült sich leicht die Salzlösung vollkommen weg, und man kann das Bild rasch über der Lampe durch gelindes Erwärmen trocknen, ohne befürchten zu müssen, dass beim Eintrocknen der rückständigen Flüssigkeit durch Ausscheidung und Auftrocknung von Spuren unflüchtiger Substanzen Flecken entstehen.

Die galvanische Vergoldung von Daguerreotypbildern ist umständlicher, schwieriger auszuführen, unsicherer und gewährt keinen Vorzug.

Die Colorirung dieser Bilder ist nie schön, wenn sie auch noch so gut ausgeführt wird, die Liebhaberei dafür entspringt nur aus der Anfertigung schlechter Bilder oder aus schlechtem Geschmack. Carmin, Ultramarin, Berlinerblau und Chromgelb werden mit etwas arabischem Gummi und Weingeist möglichst fein gerieben, darauf getrocknet und wieder in unfühlbares Pulver verwandelt. Die betreffenden Stellen des Bildes, welche man färben will, bestäubt man mit mehr oder weniger Pulver, je nach der Intensität, welche man von der Farbe verlangt, indem man das Farbenpulver trocken mit einem sehr feinen Haarpinsel aufträgt und dann durch sanftes Anhauchen zum Anhaften bringt.

Lichtbilder auf Papier.

Die Beschreibung der Verfertigung der Lichtbilder auf Papier wird, bei der Kenntniss des vorhin beschriebenen Verfahrens leichter verstanden werden. In Betreff der Apparate bedarf man derselben *Camera obscura*, einiger Glasplatten und mehrerer viereckiger flacher Porcellan- oder Glasschalen mit ebenem Boden, ferner verschiedener Salzlösungen. Bisher ist es nicht gelungen, direct schöne positive Bilder, d. h. solche, auf denen die Schatten dunkel und die Lichter hell erscheinen, zu erzeugen, sondern man ist gezwungen, erst negative Bilder darzustellen, d. h. solche, auf denen die dunkelsten Schatten weifs, die stärksten Lichter ganz schwarz und undurchsichtig hervortreten. Erst mit Hülfe dieser, indem man sie auf ein zweites präparirtes Papier legt, wie unten gezeigt werden soll, erhält man das richtige oder positive Bild.

Die erste Sorgfalt, welche man bei Anstellung dieser Versuche zu beobachten hat, ist die Auffindung eines guten Papiers für die negativen Bilder. Es muss von möglichst gleichförmigem Korne, Maschinenpapier, seyn, darf keine Stärke als Leim enthalten, wodurch es sich, in Jodkaliumlösung gebracht, blau färben würde, und muss gut geglättet, aber

frei von Scheven, schwarzen Punkten und dünnen Stellen oder gar kleinen Löchern seyn. Letztere entstehen bisweilen, wenn die Papiere beim Glätten zu heftig angegriffen sind.

Um die Papiere für negative Bilder zu präpariren, bedarf man folgender Auflösungen:

1) Jodkalium, krystallisirtes, vollkommen weifses, in seinem 15fachen Gewicht destillirten Wassers gelöst.

2) Geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd (Höllenstein) in seinem 10fachen Gewichte destillirten Wassers aufgelöst und mit $\frac{1}{2}$—1 Thl. starker Essigsäure versetzt. Diese Lösung muss vor dem Licht geschützt aufbewahrt werden.

3) Reine Gallussäure, vollkommen gesättigte Lösung, die man erhält, wenn man die in feinen, gelblichen, fast weifsen Blättchen krystallisirte Säure mit bis auf etwa 40° erwärmtem Wasser übergiefst und öfter umschüttelt. Bei Anwendung einer genügenden Menge der Säure wird bei völligem Erkalten der Flüssigkeit ein Theil wieder auskrystallisiren, was die Sicherheit gewährt, stets eine möglichst gesättigte Lösung vorräthig zu haben.

4) Unterschwefligsaures Natron in seinem 8fachen Gewichte Wasser gelöst.

Für die Bereitung des Papiers für die positiven Bilder bedarf man ferner:

5) Kochsalz in seinem 12fachen,

6) salpetersaures Silber in seinem 8fachen und

7) unterschwefligsaures Natron in seinem 12fachen Gewichte Wasser gelöst.

Man kann mit denselben Substanzen in noch concentrirteren und in weit verdünnteren Lösungen gute Bilder erzeugen, je nachdem man verschiedene Methoden beim Auftragen, dickeres oder feineres Papier, längere oder kürzere Lichteinwirkung anwendet. Nur ist zu bemerken, dass stets ein Ueberschuss an salpetersaurem Silber vorhanden seyn muss, wenn eine kurze Lichteinwirkung stattfinden soll, dass ferner eine grofse Menge Essigsäure die Wirkung der Gallussäure, um das Bild hervorzurufen, sehr verlangsamt und im Uebermaafs ein deutliches Erscheinen derselben selbst nach langer Lichteinwirkung ganz verhindert, eine zu geringe Menge von Essigsäure aber, namentlich bei Anwendung so starker Lösungen, wie oben empfohlen, Veranlassung giebt, dass die ganze Bildfläche geschwärzt wird, oder mindestens selbst die tiefsten Schatten nicht weifs bleiben, und Flecken sich zeigen.

Der Zusatz von $\frac{1}{10}$ Bromkalium zu dem Jodkalium ist vielfach empfohlen worden, scheint jedoch ganz nutzlos zu seyn. In neuerer Zeit soll die Anwendung von Fluorkaliumlösung es gestattet haben, den Process sehr zu beschleunigen, so dass in zwei Secunden ein Portrait erhalten werden könne. Die dazu gegebene Vorschrift findet sich in der am Ende dieses Artikels gegebenen Zusammenstellung der Literatur nachgewiesen.

Es sind hauptsächlich drei wesentlich verschiedene Verfahrungsweisen im Gebrauch, um die Papiere mit den Auflösungen zu tränken. Die erstere besteht darin, dieselben mit für jede Auflösung bestimmten, breiten, sehr weichen Pinseln aufzustreichen. Sie ist wenig zu em-

pfehlen, da sie durch die theuren, oft zu erneuernden Pinsel, die selbst bei sorgfältigstem Auswaschen rasch verderben, kostspielig wird und leicht streifiges Papier liefert.

Nach dem zweiten Verfahren bedarf man einer Reihe von flachen Schalen mit ebenem Boden und etwa zollhohem Rande, die mindestens einen Zoll in jeder Richtung gröfser seyn müssen als die zu präparirenden Papiere. Man stellt dieselben horizontal und giefst so viel der Flüssigkeit hinein, dass der Boden überall etwa eine Linie hoch davon bedeckt wird. Das zu tränkende Papier wird aufgelegt, indem man es an zwei diagonal entgegengesetzten Ecken mit beiden Händen fasst, die untere Seite etwas krümmt und die dem Körper am nächsten befindliche freie Ecke zuerst auf die Flüssigkeit aufsetzt, dann aber sogleich regelmäfsig und nicht zu langsam fortschreitend oder gar einhaltend allmälig die ganze untere Papierfläche auf die Oberfläche der Flüssigkeit andrückt. Wenige Versuche werden genügen, um jedesmal in dieser Weise das Papier, ohne Luftblasen einzuschliefsen, auf der Oberfläche der Flüssigkeit vollkommen anzulegen. Man überzeugt sich von der Abwesenheit von Luftblasen, indem man das Papier an der zuletzt aufgelegten Ecke nochmals anfasst und langsam in die Höhe hebt. Der Glanz der feuchten Stellen lässt unbenetzt gebliebene leicht erkennen, die man im Nothfall durch öfteres Heben und Auflegen des Papiers möglichst schnell zu benetzen suchen muss. Dieser Uebelstand zeigt sich bei richtigem Verfahren und reinem Papier nicht leicht, wenn man es beim Auflegen fortwährend andrückt und nicht auf die Flüssigkeit fallen lässt. Ehe man das Papier auflegt, muss man seine Oberflächen genau betrachten; man wird leicht die Seite, womit es bei seiner Anfertigung auf dem Siebe gelegen hat, an kleinen Quadraten erkennen, namentlich bei Kerzenlicht, wenn man es in der Höhe des Auges hält und flach darüber hinsieht. Diese Seite muss als Rückseite benutzt und durch einen Bleifederstrich in der Ecke als solche bezeichnet werden. Sie darf nie zur Präparirung gewählt werden, da sonst die Schatten des Bildes, vorzüglich bei den positiven Bildern, nicht gleichförmig, sondern wie aus lauter quadratischen Punkten gebildet erscheinen.

Das Abnehmen des Papiers von der Oberfläche der Lösung, nachdem es die erforderliche Zeit darauf verweilt hat, geschieht leicht, wenn man die zuletzt angelegte Ecke im trockenen Zustand aufwärts umgeknickt und dadurch trocken erhalten hat. Man fasst dieselbe, ohne die Finger zu benetzen, und hebt es ruhig ab, hält es eine kurze Weile über der Flüssigkeit, damit der Ueberschuss derselben abfliefsen kann, was vollständiger geschieht, wenn man die diagonal entgegenstehende Ecke den inneren feuchten Rand der Schale berühren lässt. Je nach Bedürfniss wird nun das Papier entweder zwischen weifsem glatten Löschpapier getrocknet, indem man es mit der feuchten Seite auf mehrmals erneutes Löschpapier legt und durch Ueberfahren der ebenfalls mit einem Löschpapier belegten Sieb- oder Rückseite mit der flachen Hand so weit trocknet, dass man beim Darüberhinsehen keine glänzenden Stellen mehr bemerkt, oder man hängt es mit der Ecke, welche zum Anfassen beim Herausnehmen gedient hat, auf einen dünnen Faden zum Trocknen auf. In diesem Falle verändere man die senkrechte Lage der Papierfläche nach dem Aufheben nicht mehr und lege an die am tiefsten hängende Ecke ein trockenes Stückchen Löschpapier an, welches die dort sich sammelnde Flüssigkeit aufsaugt. Ohne diese Vorsicht erhält

man leicht wolkiges Papier. Das Löschpapier, welches dazu gedient hat, ein mit Flüssigkeit getränktes Papier abzutrocknen, darf nur noch als Unterlage für reines Papier, womit man dieselbe Flüssigkeit von einem neuen präparirten Stück hinwegnehmen will, dienen, aber nie kann es, selbst auf diese Weise nicht, zum zweiten Male benutzt werden, wenn man mit einer anderen Flüssigkeit zu operiren hat.

Es ist zweckmässig jede Schale, worin man das Tränken, Fixiren u. s. w. vornimmt, mit einer schwarzen, etwas gröfseren Glasplatte zu versehen, mit der man dieselbe so viel als thunlich bedeckt erhält, um jede Verdunstung der Flüssigkeit, namentlich aber jede Verunreinigung durch Staub oder hineinfallende Tropfen anderer Flüssigkeiten, sowie zufällige Lichteinwirkung beim Oeffnen der Thür und selbst die des Lampenlichts auszuschliefsen. Dilettanten erschweren sich oft die Erlangung ganz befriedigender Resultate lediglich durch Vernachlässigung solcher kleinen Vorsichtsmaafsregeln.

Das dritte Verfahren ist dem eben beschriebenen sehr ähnlich und eignet sich, obwohl es minder bequem ist, vorzüglich für solche, welche seltener Bilder verfertigen, weil es eine geringere Menge von Auflösung auf einmal verlangt. Aber es ist dabei unbequem, den Ueberschuss derselben wieder zu benutzen, und man verliert viel, wenn man dies aufser Acht lässt. Man bedarf nämlich dazu nur einer etwas starken geschliffenen Glasplatte und etwa 20 — 30 Tropfen der Auflösung, die man mit Hülfe eines schmalen, nach Art der Fidibus zusammengefalteten Streifens Postpapier auf der Platte, so breit wie das zu präparirende Papier ist, ausbreitet. Das, wie oben beschrieben, unter Andrücken aufgelegte Papier schiebt die Flüssigkeit auf der Platte so weit vor sich her, dass es auf seiner ganzen unteren Fläche davon gleichmäfsig benetzt wird, und eine dünne Schicht derselben es von der Oberfläche des Glases trennt.

Mit wenigen Worten lässt sich hiernach das specielle Verfahren und die Reihenfolge der Operationen zur Darstellung negativer Lichtbilder auf Papier angeben.

Man bringt die Oberfläche des gut ausgesuchten, möglichst wenig mit den Fingern berührten dünnen, gleichmäfsigen Papiers mit der Jodkaliumlösung in Berührung und lässt es etwa zwei Minuten darauf schwimmen, hebt es ab und trocknet es zwischen Löschpapier, bis keine darauf stehende Flüssigkeit mehr zu erkennen ist. Diese würde einen frei herumschwimmenden Niederschlag in der Essigsäure enthaltenden Silberlösung, worauf man nun das Papier legt, varanlassen, dadurch selbst fleckig werden, und zur Filtration zwingen, auch nutzlosen Silberverlust herbeiführen. Das Papier verbleibt zwei bis drei Minuten auf der Silberlösung, wodurch es sich mit einer ganz gleichmäfsigen Schicht von kanariengelbem Jodsilber überzieht. Diese Operation darf nur bei Kerzenlicht in einem vor Tageslicht völlig geschützten Raume vorgenommen werden. Die Farbe des entstandenen Jodsilbers ist hier nicht zu erkennen, da dies Gelb bei Lampenlicht vom Weifs nicht wohl zu unterscheiden ist. Das Jodsilber ist mit einer überschüssigen Silberlösung und freier Essigsäure, sowie etwas Salpeter enthaltenden Flüssigkeit durchzogen. Das so präparirte Papier zeigt sich im ganz nassen Zustande zur Aufnahme des Bildes in der *Camera obscura* am geeignetsten.

Die meisten Photographen empfehlen, das Papier zuerst auf eine mit 60 Theilen Wasser verdünnte reine salpetersaure Silberlösung zu

bringen, es abzutrocknen, dann das Jodkalium und zuletzt die starke Essigsäure enthaltende Silbersolution anzuwenden. Bei Benutzung der oben bezeichneten Lösungen und Einhaltung der vorgeschriebenen Zeit wird man finden, dass die Unbequemlichkeit einer dritten Operation vermieden werden kann, was um so wünschenswerther ist, da die erste Silberlösung auf den meisten Papiersorten sehr leicht Flecke erzeugt und dann auch die Tränkung mit Jodkalium im Dunkeln geschehen muss, was sonst überflüssig ist. Wenn auf der Jodkaliumlösung das Papier etwas violett wird, so schadet dies nichts, in der Silberlösung entfärbt es sich wieder und diese Papiere sind nicht minder empfindlich.

Man hat zwei Wege, das feuchte präparirte Papier als eine ebene Fläche in den Rahmen der *Camera obscura* zu bringen. Entweder man legt die präparirte Seite gerade so wie man bei dem Tränken mit Silbersolution verfuhr, glatt auf eine geschliffene Glasplatte, die in den Rahmen so eingelegt wird, dass die freie Seite dem Objectiv zugekehrt ist, bedeckt die Rückseite des Papiers mit einem um so viel kleineren recht glatten Druckpapier, dass es nirgends bis an den Rand des präparirten reicht, legt dann auf letzteres eine zweite Glasplatte und schliefst nun den hinteren Deckel des Rahmens so, dass er die Papiere zwischen den Glasplatten schwach presst. Hierbei ist die minutiöseste Sorgfalt auf die absolute Reinheit der Glasplatten, namentlich der vorderen zu verwenden. So wie sie aus dem Rahmen kommt, muss sie jedesmal gleich in Wasser gelegt und dann mit einem feinen Tuche abgerieben werden. Papier darf man nie zum Putzen der Glasplatten verwenden; denn es ist fast nie ganz sandfrei, und bringt daher leicht kleine Risse hervor, die einerseits für den Durchgang des Lichtes störend sind, anderseits aber besonders dadurch nachtheilig werden, dass sie die Reinigung der Platte aufserordentlich erschweren. Hat sich Jodsilber auf der Platte festgesetzt, so muss man Cyankaliumlösung darauf geben, einige Zeit damit liegen lassen und dann mit der gröfsten Sorgfalt waschen.

Wenn der Rahmen dazu eingerichtet ist, wenn nämlich durch passende Falze Vorkehrung getroffen ist, dass auch, im Fall die vordere Platte weggelassen wird, die hintere an ihrer ursprünglichen Stelle beim Einlegen und dem Andrücken des hinteren Deckels des Rahmens verbleibt, so belegt man am besten die vordere Seite dieser Platte mit einem gleichmäfsig angefeuchteten Briefpapier, und legt dann auf dieses das präparirte Papier mit seiner reinen Rückseite. Auf diese Weise gelingt es leicht, das Papier durch blofses Auflegen, gerade wie beim Schwimmenlassen, ohne es anders als an zwei Ecken zu berühren, vollkommen glatt aufzuziehen. Der Rand des Papiers, welchen man beim Abnehmen von der Flüssigkeit nach unten hielt, muss beim Einsetzen des Rahmens auch nach unten gekehrt bleiben, sonst erhält man wolkige Bilder, was von dem Niedersenken der Flüssigkeit herrührt. Der einzige Nachtheil, den diese letztere Methode besitzt, ist, dass wenn man im Sommer operirt und nicht sehr rasch verfährt, leicht ein Theil des Papieres trocknet, sich meistens rauh und bauchig zieht und dann sehr wenig von dem Lichte afficirt wird, während die feuchten Stellen übermäfsig verändert werden.

In Fällen, wo man zu einer längeren Exposition genöthigt ist, kann man daher diese freien Auflagen nicht anwenden. Zum Aufnehmen von Portraiten aber, wo das schnelle Operiren Bedingung ist und bleibt,

wenn man angenehmen und natürlichen Ausdruck in den Gesichtszügen erhalten will, erleichtert es die ganze Operation sehr, weil man fast nichts mit dem Putzen der Glasplatten zu thun hat, was sonst von Allem das Lästigste ist. Allerdings bedarf es einiger Uebung, um jedesmal das Papier ganz eben aufzulegen, man erwirbt sie sich aber bald. Knickt es sich beim ersten Auflegen oder muss man es von dem unterliegenden feuchten Papier wegen eingeschlossener Luftblasen nochmals abziehen, so erhält man leicht fehlerhafte Bilder; der feuchte Ueberzug verträgt keine zu wiederholte Biegungen, ohne sich zu verschieben, und die Flüssigkeit durchdringt bei jedem scharfen Knicke das Papier. — Nimmt man ruhig stehende Gegenstände auf, so ist es auch bei den besten Objectiven anzurathen, Blenden oder Diaphragmen vorzusetzen, die nur den centralen Strahlen, welche von dem Gegenstande auf das Objectiv fallen, den Durchgang und somit die Wirkung auf das präparirte Papier gestatten. Allerdings wird man, während ein freies Objectiv von 36 Linien Durchmesser z. B. unter sonst gleichen Umständen schon in $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Minuten gestattet, ein gutes Bild abzunehmen, vielleicht mindestens 15 Minuten bedürfen, um die negative Copie eines Oelgemäldes hinreichend kräftig zu erhalten, wenn der Durchmesser der Oeffnung des vorgesetzten Diaphragmas nur 8 Linien beträgt, aber man wird auch eine bewundernswerthe Schärfe erlangen. Es ist im Allgemeinen schwer, namentlich von Oelgemälden, wenn sie viel Grün und Gelb enthalten, schöne Copien darzustellen und hier ist die Anwendung von blauer Beleuchtung fast nothwendig, während sie beim Portraitiren allerdings auch eine Erleichterung, aber nicht gerade erforderlich ist. Zum Portraitiren genügt es vollkommen, die Person im Schatten zwischen mit Ultramarin gestrichene Schirme zu setzen, bei Bildern kann man das Sonnenlicht darauf fallen lassen, indem man einen mit sehr dünnem hellblauen Seidenzeug ausgespannten Rahmen etwa 4 Fufs entfernt davon aufstellt.

Bei nahen körperlichen Gegenständen veranlasst die verschiedene Entfernung der einzelnen Theile grofse Verzerrungen. Man muss daher dieselben nicht allzu dicht heranbringen, mit anderen Worten keine gröfseren Portraits mit einem Instrumente ausführen, als es vermöge seiner Brennweite ohne allzu grofse Unrichtigkeit geben kann. Je kleiner die Brennweite, desto gröfser die Verzerrung des Bildes bei gleicher Entfernung des Gegenstandes von dem Objectiv. Man hat Vorschläge gemacht, um diesen Uebelstand theilweise durch entsprechende Krümmung der Platten und der Gläser, worauf man die Papiere legt, zu beseitigen, es ist dies aber viel zu schwierig und complicirt, als dass es in der Praxis Anwendung finden könnte. Bei Portraitaufnahme gebe man der Person eine Stellung, wobei kein Theil des Körpers allzu sehr gegen das Objectiv vorgeschoben ist. Man lasse z. B. die Knie, wenn solche mit auf das Bild kommen, seitwärts wenden, nehme das Gesicht nicht ganz en face, jedoch so, dass beide Augen völlig gesehen werden und stelle dann so ein, dass man die Augenwimpern des nächsten Auges am schärfsten sieht. Auf diese Weise kann man mit Voigtländer'schen Objectiven von 36″ Durchmesser noch schöne Portraits erhalten ohne grofse Verzerrungen, bei denen die Entfernung des Haaransatzes auf der Stirn bis zu der Spitze des Kinnes gut $1\frac{1}{2}$ Zoll rh. beträgt.

Sobald die genügende Lichteinwirkung stattgefunden hat, bedeckt man rasch das Objectiv, schliefst den Schieber des Rahmens und trägt darin das Bild in die dunkele Kammer, nimmt dort die Glasplatten

heraus, fasst das Papier an einer der nach oben gerichtet gewesenen Ecken und hebt es darauf von der Glasplatte ab, um es sogleich mit Gallussäure zu behandeln, was besser scheint, als es erst mit Wasser abzuwaschen, weil es mehr Intensität dadurch erlangt. Allerdings muss aber dann nicht zu wenig Essigsäure in der Silberlösung vorhanden gewesen seyn. Wenn man reines Jodsilber ohne Beimengung von Brom- oder Chlorsilber als empfindliche Substanz angewendet hat, sieht man die Andeutung des Bildes erst erscheinen, sobald man es auf die concentrirte Gallussäurelösung legt. Hinreichend von dem Licht afficirte Bilder werden schon in der ersten Minute, wo sie auf der Gallussäure schwimmen, in allen den feinsten Details deutlich sichtbar. Wenn aber nur die grellsten Lichter, wie z. B. weifse Wäsche, bald deutlich werden, der Rest des Bildes aber lange unklar bleibt, so ist dies ein Beweis, dass sie zu kurze Zeit dem Lichte exponirt gewesen sind. Dagegen hat man zu lange die Lichteinwirkung andauern lassen, wenn das Bild gleich schwarz wird. Solche Copien können scharf werden, sie entbehren aber die feinen Abstufungen und Zeichnungen in Licht und Schatten, sie sind nicht harmonisch entwickelt. Man lässt das Bild so lange auf der Gallussäure schwimmen, als letztere nur dunkelgelb dadurch gefärbt erscheint, sobald sie aber braun wird, muss man es entfernen, mit Wasser abspülen und kurze Zeit in Wasser eintauchen. Oft sind die Bilder in $\frac{1}{4}$ Stunde vollständig entwickelt, bei nicht lange exponirten dauert es häufig eine halbe bis ganze Stunde und gerade diese werden oft am schönsten.

In Betreff der Gallussäure ist zu empfehlen, sie in die beschriebenen Schalen zu geben, und das Bild mit der präparirten Seite darauf schwimmen zu lassen. Die Menge, welche sich bequem auf eine Glasplatte tröpfeln lässt, um darauf das Bild zu legen, ist zu gering, wenn man mit starker Silberlösung arbeitet und sie durch Abspülen des Papiers mit Wasser, wenn es aus der *Camera obscura* kommt, nicht entfernt hat. Aufgiefsen von Gallussäure auf das Bild ist nie zu loben, man wird selten Flecken vermeiden, wenn man nicht verdünnte Gallussäure wählt, die unter übrigens gleichen Umständen wenig intensive Färbung hervorbringt, oder eine längere Lichteinwirkung erheischt.

Die benutzte Gallussäure muss man nicht zur Hervorrufung eines zweiten Bildes benutzen, in der Regel wird das Bild zwar schnell erscheinen, aber wenig Intensität auch der tiefste Schatten beim durchfallenden Lichte zeigen, und sich bald mit einem gleichförmigen grauen Tone überziehen, der die Feinheiten verwischt. Die Lösung wird rasch dunkelbraun werden und schwarze Flecken abscheiden, so dass man sie zu entfernen gezwungen ist, ehe das Bild seine ganze Kraft erlangt hat. Frische Lösung vermag nachträglich nur wenig nachzuhelfen. Man kann daraus übrigens leicht sowohl Silber wie den gröfsten Theil der Gallussäure wieder gewinnen, wenn man sie in einer Porcellanschale trübe, wie sie durch Stehen bald wird, zum Sieden erhitzt, das sich in schwarzen Flocken ausscheidende Silber abfiltrirt, und die Lösung etwa auf $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{10}$ ihres Volumens abdampft. Nach dem Erkalten scheidet sich die Säure als ein Haufwerk dunkel gefärbter Krystalle aus; man presst die Flüssigkeit ab, wäscht mit etwas möglichst kaltem Wasser nach, presst nochmals aus, löst die Säure in der geringsten erforderlichen Menge heifsen Wassers, kocht eine Weile mit gut durch Salzsäure gereinigter Thierkohle und erhält nach dem Filtriren

und Erkalten die Säure in kleinen, fast farblosen Krystallblättchen, die zu neuer Anwendung ganz geeignet sind. Da man mit dieser Wiedergewinnung warten kann, bis sich eine grofse Menge Flüssigkeit angesammelt hat und man mit einem Male die überschüsssig angewendete Säure von vielen Operationen wieder gewinnt, so lohnt es der nicht grofsen Mühe.

Das aus der Gallussäure genommene, mit Wasser abgespülte Bild wird nun in die Lösung von unterschwefligsaurem Natron auf die Weise eingetaucht, dass man es erst mit der präparirten, dann mit der Rückseite auf die in einer flachen Schale befindliche Lösung auflegt, darauf wieder die Bildseite nach unten kehrt und durch Rütteln das Ueberlaufen der Flüssigkeit über die Rückseite bewirkt. Die Empfindlichkeit des Papiers für Lichteindrücke ist dadurch alsbald so geschwächt, dass man es ohne Bedenken am Tageslicht betrachten kann, was nöthig ist, um zu entscheiden, wann man das Bild aus der Lösung entfernen soll. Dies muss nämlich geschehen, sobald jede Spur des kanariengelben Jodsilbers aufgelöst worden ist. Man kann aber diese Farbe, wie schon oben gesagt, nur bei Tageslicht deutlich erkennen. Sollte eine öfter gebrauchte Lösung nicht mehr rasch wirken, so darf man sie ohne Bedenken in einer Porcellanschale erhitzen, jedoch nicht bis zum Kochen, und damit das Bild übergiefsen. Sie wird dann leicht noch den Rest des Jodsilbers hinwegnehmen, hierauf wird das Papier abgespült und in eine gröfsere Menge gewöhnlichen Wassers gelegt. Nach einer Stunde erneut man das Wasser und wiederholt dieses Auswaschen, nachdem eben so viel Zeit verflossen, noch einmal, am besten zuletzt mit destillirtem Wasser, worauf man den gröfsten Theil der Feuchtigkeit durch Pressen zwischen reinem Druckpapier entfernt und freiwillig vollständig verdunsten lässt.

Um solche Bilder recht durchsichtig zu machen, legt man sie im völlig trockenen Zustande zwischen Briefpapier, nachdem man etwas dünn geschabtes, weifses Wachs oder Wallrath unmittelbar darauf gestreut hat. Uebergeht man das Papier mit einem warmen, nicht zu heifsen Plätteeisen, so tränkt sich das Bild gleichmäfsig damit; man nimmt den Ueberschuss davon hinweg, indem man es zwischen einem reinen Bogen Briefpapier nochmals, jedoch nicht zu lange und nicht zu heifs plättet, so dass es überall gleichmäfsig getränkt und durchsichtig erscheint, ohne mit überflüssigem Wachs bedeckt zu seyn. Ist das Papier nicht genügend ausgewaschen worden, so verhindern die zurückgebliebenen Salze die gleichmäfsige Durchsichtigkeit und es ist mit undurchsichtigen Punkten bedeckt, die eine schöne positive Copie zu nehmen verhindern.

Viele pflegen die negativen Bilder, nachdem sie gut mit Wasser ausgewaschen worden sind, durch Eintauchen in Bromkalium- oder Cyankaliumlösung statt in unterschwefligsaures Natron zu fixiren. Solche Bilder können nicht mit Wachs gut durchsichtig gemacht werden, und verändern sich meistens, wenn sie zur Darstellung vieler positiver Bilder benutzt werden, noch beträchtlich, dadurch dass nicht alles Jodsilber gelöst worden ist und Nachdunkeln stattfindet. Es ist aber schneller auszuführen und oft genügend, wiewohl die feineren Abstufungen von Licht und Schatten dabei nie so gut auf den positiven Abdrücken wiedergefunden werden, wie nach dem zuerst beschriebenen Verfahren. Man wendet dazu 1 Thl. Bromkalium in 48 Thln. Wasser oder 1 Thl. gesättigte Cyankaliumlösung in 100 Thln. Wasser an.

Die Darstellung der positiven Copien ist leicht und einfach. Man wählt ein starkes, recht gleichförmiges, gut geglättetes Velinpapier ohne Wasserzeichen aus, lässt dasselbe während 3 — 5 Minuten in der Kochsalzlösung liegen, trocknet es dann zwischen Löschpapier, wie oben genau beschrieben wurde, und lässt es nun auf der reinen, starken, salpetersauren Silberlösung ebenfalls mindestens 5 Minuten schwimmen. Die Tränkung mit Kochsalz kann lange vorher geschehen und das Papier getrocknet vorräthig gehalten werden. Es ist aber dabei kein grofser Vortheil, denn während man das eine Papier mit Silber präparirt, kann man leicht das nächste mit Kochsalz vorbereiten; die Ueberziehung mit Chlorsilber wird zugleich feiner und gleichmäfsiger, wenn man mit feuchtem Papier operirt. Es muss trocken seyn, ehe man es zum Copiren verwendet, weil sonst die Feuchtigkeit, welche freies salpetersaures Silber enthält, sich in das negative Bild hineinzieht und dieses befleckt, selbst wenn dasselbe gewachst ist. Aber es ist nicht gut, das Papier längere Zeit aufzubewahren; obwohl es ein mehrtägiges Aufbewahren in ganz dunkelem Raume verträgt, ohne dass Braunwerden stattfindet, so giebt ein solches Papier doch nie mehr so zarte Copien. Ebenso wenig ist anzuempfehlen, das Papier allzu scharf zu trocknen. Die schönsten Copien liefern Papiere, die man am Abend bereitet und zum Trocknen bis zum nächsten Morgen in einen Keller hängt. Es muss dafür gesorgt werden, dass kein Lichtstrahl in den Raum dringen kann. Sie bleiben dann vollkommen weifs, das Chlorsilber behält ein feineres Kron und ist empfindlicher, als wenn man sie, namentlich im Sommer, in trockenen Zimmern ganz austrocknet, so dass das Papier beim Biegen rauscht. Hier ist namentlich darauf zu achten, dass man nur die glatte und nicht die Siebseite zur Präparirung verwende, da sonst alle Schatten wie aus viereckten Punkten zusammengesetzt erscheinen.

Um nun die positive Copie zu erhalten, legt man das negative Bild mit seiner Rückseite auf eine geschliffene Glasplatte, auf die Bildseite aber legt man die mit Chlorsilber überzogene des positiven Papiers, bedeckt dessen Rückseite wieder mit einer Glasplatte, und bringt das ganze System in einen Rahmen, der auf der Vorderseite, wo das negative Bild liegt, mit einem Schieber, auf der Rückseite aber mit einem einzulegenden Deckel verschlossen ist, welches scharf auf die Glasplatten gepresst werden kann. Man bringt diesen Apparat wo möglich in die Sonne, stellt ihn so, dass die Sonnenstrahlen senkrecht auf die Glasplatte und durch das negative Papier hindurchfallen, zieht nun den Schieber auf und lässt das Licht so lange darauf einwirken, bis das Chlorsilberpapier, welches man an einer Seite etwa zwei Linien über das negative Papier vorstehen lässt, von Braun in Schwarz und zuletzt in Grünlich übergegangen ist. Je intensiver das negative Bild ist, desto länger muss die Exposition andauern. Dabei ist zu bedenken, dass das positive Bild bei seiner Auswaschung im unterschwefligsauren Natron, welche man vornimmt, sowie es aus dem Copirrahmen genommen ist, etwas an Intensität verliert, sehr bedeutend aber nach erfolgtem dreimaligen Auswaschen, wie bei dem negativen Bilde genau beschrieben wurde, bei dem Trocknen nachdunkelt. Einige Uebung wird bald lehren, wie intensiv die Farbe des freiliegenden Chlorpapieres werden muss, je nachdem man mehr oder minder satte, durchsichtigere oder opakere negative Bilder copirt.

Bei Porträten ist es bald erforderlich oder wünschenswerth, einen

dunkleren oder helleren Hintergrund zu erhalten oder dieselben gar auf ganz weifsem Papier darzustellen. Man kann dies zum Theil dadurch erzielen, dass man wirklich die Personen vor einer dunkleren oder helleren Wand sitzen lässt, die man dann auch mit decorationsartig gemalten Vorhängen versehen kann, oft aber wird man am besten thun, erst eine recht dunkle positive Copie anzufertigen, mit einem scharfen Federmesser sorgfältig das Porträt aus derselben auszuschneiden, die so erhaltene Schablone mit etwas Wachs auf das negative Bild genau aufzuheften, und so zwischen dieses und das positive Papier in den Copirrahmen zu bringen. Will man einen ganz weifsen Hintergrund behalten, so thut man gut, die Schablone noch mit einer Deckfarbe zu überstreichen. Ist das Porträt selbst deutlich genug hervorgetreten, so belegt man es mit dem ausgeschnittenen, auf der Rückseite ebenfalls geschwärzten Bilde; setzt man das Chlorsilberpapier so vorgerichtet dem directen Lichte aus, so kann man den ganzen Hintergrund gleichförmig dunkel hervorrufen. Man kann ihn aber auch sehr leicht abschattiren, z. B. die Umgebung des Kopfes ganz weifs erhalten und die Ecken des Papieres ganz dunkel werden lassen, mit allen dazwischen liegenden, sehr weichen und allmälig verlaufenden Tönen, wenn man ein Bäuschchen loser Baumwolle in die Hand nimmt und, während man das Licht auf die Glasplatten fallen lässt, zwischen denen das positive Bild eingeschlossen ist, darüber in immer kleiner werdenden Kreisen herfährt, so dass der Kopf stets unter der Baumwolle bleibt, die entfernteren Papierstellen aber zunehmend länger der Lichteinwirkung ausgesetzt sind. Es lassen sich leicht noch ähnliche andere Hülfsmittel ausdenken, Schablonen u. s. w., um allerlei malerische Effecte hervorzubringen.

Die so erzeugten Bilder haben oft einen unangenehmen violetten oder gar rothen Ton; durch Behandlung mit Wasser, worin man etwa auf jedes Loth 1 Gran, also $\frac{1}{240}$ Cyankalium aufgelöst hat, nehmen sie eine bräunliche Färbung an, die aber auch nicht immer schön ist. Einen grauschwarzen, sehr angenehmen Ton aber erhält man, wenn man das Bild nach dem Auswaschen der unterschwefligsauren Natronlösung, oder auch, sowie es aus dieser Flüssigkeit genommen wird, was noch besser zu seyn scheint, die entsprechende Zeit in Wasser taucht, dem man auf jedes Loth 4 — 5 Tropfen Salpetersäure zugesetzt hat. Das Bild muss, sowie es die rechte Farbe zeigt, sogleich in viel frisches Wasser getaucht und etwa eine Stunde darin gelassen, dann zwischen reines Druckpapier gelegt und an der Luft getrocknet, auf Kartenpapier gezogen und gut geglättet werden.

Geschickte Maler vermögen auf solchen Bildern durch geschmackvolle Nachhülfe mit dem Tuschpinsel aufserordentlichen Effect hervorzubringen. Es gehört aber viel Geduld und grofse Uebung dazu, um etwas Schönes zu produciren; sonst rauben die Nachhülfen den Bildern alle Eigenthümlichkeit, ja sogar sehr leicht alle Aehnlichkeit. In neuerer Zeit hat man das negative Papier, welches durch die Structur seiner Masse stets ein Hinderniss für den ganz gleichmäfsigen Durchgang des Lichtes bildet, durch andere Stoffe zu ersetzen gesucht, und zwar mit grofsem Erfolg, wenn auch mit vermehrtem Aufwande von Zeit und Geschicklichkeit.

Man wählt zu diesem Zweck eine recht gut geschliffene Glasplatte, schlägt Eiweifs, dem man auf jedes Loth 20 Tropfen gesättigte Jodkaliumlösung zugefügt hat, zu Schaum und lässt diesen auf einer flachen Schale, die man schief stellt, liegen, bis sich an dem unteren Ende der-

selben eine entsprechende Menge heller Flüssigkeit gesammelt hat. Diese verdünnt man mit ihrem gleichen Gewichte Wasser, dem man $1/_{20}$ seines Volumens feinsten gelben Honig zugesetzt hat, und filtrirt das Gemisch durch benetztes, recht loses Filtrirpapier. Mit einem damit befeuchteten Pinsel überfährt man die Glasplatte, legt sie dann ganz horizontal und tröpfelt so viel von dem filtrirten Eiweifs darauf, dass sie etwa $1/_2$ Linie hoch davon bedeckt wird. Man lässt diesen Ueberzug in der Kälte darauf antrocknen und erhält so auf der einen Seite der Glasplatte eine mit Jodkalium überzogene, festhaftende, ganz gleichmäfsige Schicht. Wird das Trocknen zu sehr beschleunigt, so entstehen leicht Risse und Sprünge.

Man giebt jetzt in eine der beschriebenen flachen Porcellanschalen, in die man zwei schmale Streifen von Fensterglas gelegt hat, auf denen die Ränder der Glasplatte ruhen können, so viel mit Essigsäure versetzte Silberlösung, dass die Glasstreifen davon bedeckt sind, und legt nun die Glastafel mit der von Eiweifs bekleideten Fläche auf die Lösung mit der Vorsicht, dass keine Luftblasen darunter bleiben. Die so präparirte, mit Jodsilber überzogene Platte wird, wie das negative Papier, in die *Camera obscura* gebracht, dann mit Gallussäure das Bild hervorgerufen, das überschüssige unveränderte Jodsilber durch Bromkaliumlösung entfernt und zuletzt in Wasser abgewaschen und getrocknet. Die zartesten Lichter und Schatten zeigen sich beim Durchsehen in der wunderbarsten Weichheit. Noch schöner sollen solche Bilder aussehen, wenn sie auf sehr ebenen, ganz fein matt geschliffenen Porcellantafeln, wie man sie bisweilen als Schreibtafeln benutzt, statt auf Glas hervorgebracht werden. Ihr Effect soll viel schöner und zarter, als von den besten Lithophanien seyn. In dieser Beziehung steht der Photographie noch eine grofse Ausbildung zur Anfertigung von eleganten Lichtschirmen u. dergl. bevor. Ueberzieht man die positiven Papiere mit einer eiweifshaltigen Lösung von Kochsalz und behandelt dieses mit sehr starker salpetersaurer Silberlösung, so trägt dies sehr zur Weichheit und zugleich Kraft der Copien bei. Aber es ist schwer, sie so gut auszuwaschen, dass sie nachher nicht etwas nachdunkeln und dadurch einen unangenehmen bräunlichen, gleichmäfsigen Ton erhalten.

Es sind noch viele verschiedene Substanzen zur Hervorbringung von Lichtbildern auf Papier empfohlen worden. Die interessantesten sollen hier noch kurz angeführt werden. Unter dem Namen Fluorotypien sind die Bilder bekannt, welche man erhält, wenn 4 Thle. Bromkalium in 24 Thln. Wasser gelöst und mit einer Auflösung von 1 Thl. Fluorkalium in ebenfalls 24 Thln. Wasser vermengt, zur ersten Präparirung des negativen Papieres verwendet werden Das abgetrocknete Papier lässt man auf einer Lösung von salpetersaurem Silber schwimmen, die 1 Thl. dieses Salzes in 8 Thln. Wasser enthält. Das aus der *Camera obscura* kommende Bild ist schwach; wenn man es aber auf eine stark verdünnte Lösung von Eisenvitriol legt, der man etwas Essigsäure oder sehr wenig Schwefelsäure zugesetzt hat, so erlangt es sehr rasch eine grofse Intensität, worauf es schnell in viel Wasser getaucht und dann mit unterschwefligsaurem Natron fixirt wird. Man soll statt des Eisenvitriols auch eine sehr verdünnte Lösung von Zinnchlorür anwenden können. Die näheren Bestimmungen aber, um zu verhindern, dass nicht sogleich das ganze Papier schwarz wird, sind nicht mitgetheilt worden.

Unter dem Namen Ferrotypien oder Energiatypien beschreibt Hunt Bilder, welche er unter Anwendung von bernsteinsaurem, benzoesaurem und arsensaurem Silberoxyd und Eisenvitriol als Mittel zum Hervorrufen gewonnen hat. Statt des Eisenvitriols soll man sowohl bei Benutzung der genannten Silbersalze, wie des Jod- und Bromsilbers, Cassia- und Nelkenöl anwenden können. Das dem Lichte in der *Camera obscura* ausgesetzte Bild wird auf eine schwache Lösung der genannten Oele in Alkohol gelegt. Sobald das Papier davon durchdrungen ist, wird es zwischen Druckpapier gebracht, welches mit derselben Lösung angefeuchtet und zwischen Glasplatten eingeschlossen ist, bis in 1 — 2 Stunden das Bild im Dunkeln sich kräftig entwickelt hat. Darauf wird es wie gewöhnlich durch unterschwefligsaures Natron fixirt.

Mit Chromotypien bezeichnet man Bilder, die auf folgende Weise dargestellt werden. 1 Thl. Kupfervitriol wird in 4 Thln. Wasser gelöst und mit 4 Thln. einer gesättigten Lösung von doppelt chromsaurem Kali versetzt. Mit dieser Flüssigkeit überzieht man Papier und kann es beliebig lange im Dunkeln aufbewahren, ohne dass es verdirbt. Im Sonnenlicht wird es zuerst braun und liefert ein negatives Bild, wenn man in diesem Stadium den Process unterbricht. Lässt man aber die Lichteinwirkung andauern, so verschwindet die braune Farbe und man erhält ein positives gelbes Bild auf weifsem Grunde. In jedem Falle wird das der Lichteinwirkung entzogene Bild auf eine salpetersaure Silberlösung gebracht und dadurch ein schönes positives Bild erhalten, aus dem man den Ueberschuss an Silbersolution nur durch Waschen mit Regenwasser zu entfernen braucht. Wenn Chlorkalium oder ähnliche Verbindungen in dem Wasser vorhanden sind, so leidet das Bild und verschwindet scheinbar ganz. Bringt man es dann aber wieder in das Licht, so erscheint es wieder, jedoch mit violetter Farbe. Wenn man statt des Kupfersalzes das entsprechende Nickelsalz wählt, so soll man noch empfindlicheres Papier erhalten.

Auch wenn man Goldchloridlösung mit doppelt chromsaurem Kali versetzt, Papier mit dieser Mischung tränkt, darauf einen Kupferdruck legt und dem Sonnenlichte aussetzt, erhält man ein negatives Bild; die Lichter werden zuerst dunkelbraun, dann intensiv blauschwarz. Wäscht man gut in Wasser aus, so löst sich das gelbe Salz vollständig auf und es bleibt nur das reducirte Gold zurück.

Tränkt man Papier, welches mit Stärke geleimt ist, mit doppelt chromsaurem Kali, so wirkt die Chromsäure an den vom Lichte getroffenen Stellen zersetzend auf die Stärke und man erhält ein braun gefärbtes Bild auf gelbem Grunde. Durch Eintauchen in Wasser löst sich das gelbe Salz.

Taucht man Stärke enthaltendes Papier in eine schwache alkoholische Lösung von Jod und wäscht es dann mit viel Wasser, so färbt es sich gleichmäfsig blau. Man lässt es nun auf einer concentrirten Lösung von doppelt chromsauren Kali schwimmen, trocknet es zwischen Löschpapier und setzt es der Lichteinwirkung mehrere Minuten bis $^1/_4$ Stunde lang aus, taucht es dann längere Zeit in öfter erneutes Wasser, trocknet es wieder und lässt es nochmals auf der verdünnten alkoholischen Jodlösung schwimmen, wäscht es wieder mit Wasser und trocknet es. An den am meisten dem Lichte ausgesetzten Stellen ist die Stärke durch die Chromsäure zersetzt worden, in dem Schatten aber nicht; daher

kann sich hier dunkelblaue Jodstärke bilden und die Zeichnung hervorbringen.

Chrysotypien werden dargestellt auf Papier, welches man mit einer Lösung von citronensaurem Eisenoxyd-Ammoniak bestrichen, getrocknet und dann im Dunkeln mit Blutlaugensalzlösung für das Licht empfindlich gemacht hat. Nach kurzer Exposition kann das Bild hervorgerufen werden, wenn man es mit einer stark gelb gefärbten Goldsolution behandelt, worauf man es sehr sorgfältig zuerst mit Wasser, dann mit einer schwachen Jodkaliumlösung und zuletzt nochmals mit vielem Wasser wäscht.

Cyanotypien hat Herschel diejenigen Bilder genannt, welche er unter Anwendung verschiedener Substanzen, mit Beihülfe von Cyaneisenkalium, erhielt. Er lässt z. B. Papier zuerst mit salpetersaurem Quecksilber, dann mit Blutlaugensalz tränken, trocknen und der Lichteinwirkung aussetzen, bis man ein genügend intensives Bild erhält. Es wird durch Auswaschen mit Wasser fixirt, welches etwas Alaun enthält.

Catalysotypien. Sie werden dargestellt auf Papier, welches man zuerst in Wasser taucht, dem man auf je 3 Unzen 2 Tropfen Salzsäure zugesetzt hat. Nach dem Abtrocknen mit Fliefspapier legt man es auf dünnes Gummiwasser, worin $^1/_{50}$ Jodeisen gelöst und dem auf die Unze 1 — 2 Tropfen Jodtinctur zugesetzt sind. Nach nochmaligem Abtrocknen legt man es auf eine Silbersolution, die 1 Thl. Salz auf 40 Thln. Wasser enthält, und setzt es der Lichteinwirkung aus. Beim Herausnehmen des Papiers im Dunkeln sieht man keine Zeichnung; dieselbe entwickelt sich aber allmälig von selbst und wird sehr scharf, worauf man erst mit Wasser, dann mit Bromkaliumlösung, zuletzt nochmals mit Wasser wäscht.

Directe positive Bilder soll man auf folgende beide Weisen erhalten können. Man setzt Jodsilberpapier direct dem Lichte aus und wäscht es nachher mit Gallussäure, wodurch man ein braunschwarz gefärbtes Papier gewinnt. Dies taucht man wieder in Jodkaliumlösung und trocknet im Schatten. Will man sich desselben bedienen, so befeuchtet man es mit verdünnter Salpetersäure (2 Thle. Säure auf 5 Thle. Wasser). In diesem Zustande werden die dem Lichte ausgesetzten Stellen rasch gebleicht, die Schatten dagegen bleiben schwarz. Man wäscht es darauf zuerst in Wasser, dann in unterschwefligsaurem Natron.

Wenn ein gewöhnliches negatives Bild, mit Jodkalium und Salpetersäure, wie oben beschrieben, dem vollen Sonnenschein ausgesetzt wird, so bleichen die dunkeln Stellen rasch aus, die hell gewesenen färben sich aber in Folge des neugebildeten Jodsilbers schnell schwarz, wodurch das Bild von einem negativen direct in ein positives übergeht.

Im Allgemeinen scheint man als Erklärung für die Mehrzahl dieser Processe aussprechen zu können, dass das Licht die gleichmäfsig auf dem Papiere, in der Eiweifsschicht u. s. w. vertheilten Silberpräparate in der Weise verändert, dass sie an diesen Stellen weit leichter von reducirenden Substanzen zersetzt und metallisches Silber als schwarzer Körper ausgeschieden werde, als an denjenigen, welche wenig oder gar nicht von dem Lichte afficirt sind.

Der Process auf den Daguerréotypplatten ist derselbe. Der nach-

her damit in Berührung kommende Quecksilberdampf reducirt das Silber in Pulverform aus den Stellen des Jodsilbers, welches stark vom Lichte getroffen wurde, und es bildet dieses Silberpulver einen weifsen Staub, der solche Stellen des Bildes hell erscheinen lässt, während die Jodsilberschicht, welche von dem Lichte wenig afficirt ist, auch von dem Quecksilber nicht reducirt, wohl aber von dem unterschwefligsauren Natron aufgelöst wird und den schwarzen Spiegel der polirten Platte bei einem gewissen Winkel des reflectirten Lichtes ungetrübt als dunkle Stellen zeigt.

Literatur.

Ueber die Anfertigung von Lichtbildern aller Art ist eine Unzahl von Schriften erschienen, die mit mehr oder weniger Geschick die verschiedenen empfohlenen Verfahrungsweisen zusammengestellt enthalten. Andere haben nur gerade eine Darstellungsweise, der sie den Vorzug geben, beschrieben. Aufserdem ist aber eine aufserordentlich grofse Menge verschiedener einzelner Beobachtungen sowohl, wie allgemeiner Verbesserungen in den einzelnen Verfahrungsarten, in den verschiedensten Journalen veröffentlicht worden.

Besonders zu empfehlen möchte von ersteren seyn:

A. Martin, Handbuch der Photographie. 2. Aufl. des Repertoriums der Photographie, oder vollständige Anleitung zur Erzeugung von Photographien auf Metall, Papier und Glas. Wien 1851. Verlag von Carl Gerold.

Bingham, Robert, Photogenic Manipulation, 2 part. forming, the 2. und 3. part of Manipulations in the scientific arts. London, publ. by George Knight, manufacturs of chem. appar. Forster-Lane, Cheapside, 1850.

Thierry, Daguerréotypie. Paris chez Lerebours et Secretan, 1847.

Le Gray, Gustave, Traité pratique de photographie sur papier et sur verre. Paris, Germer Ballière, 17 rue de l'Ecole de Médecine, Juin 1850.

Die in verschiedenen Journalen des In- und Auslandes erschienenen Abhandlungen enthält das sehr verbreitete polytechnische Journal von Dingler ziemlich vollständig. Es soll unter Angabe des Bandes und der Seitenzahl dieses Journals, nebst Beifügung der Originalquelle, diese Litteratur vollständig mitgetheilt werden, da jeder, welcher sich mit Photographie mehr beschäftigen will, aus den meisten dieser Abhandlungen einen oder den anderen nützlichen Fingerzeig entnehmen kann.

I. Daguerréotypien.

1. Allgemeines.

Daguerre, erste Anzeige der Erfindung in der Pariser Akademie am 7. Jan. 1839, Bd. 71, S. 173 aus den Comptes rendus, 1839; weitere Mittheil. Bd. 71, S. 253, aus dem Echo du monde savant 1839. Daguerre, Mittheil. seines Verfahrens durch den Minister an die Pariser Akademie, Bd. 73, S. 363 aus dem Echo du monde savant, 1839. Daguerre, detaillirte Anleitung zur Daguerréotypie, Bd. 74, S. 191 aus dem Bull. de la soc. d'Encour., 1839. Berres, Anleitung zur Daguerréotypie, Bd. 81, S. 149 Allg. Zeit. 1841. Claudet, Bd. 87, S. 237 aus dem Echo du monde savant, 1842. Reifser, Bd. 88, S. 305 aus den Annalen der Chemie, 1843. Knorr, Bd. 96, S. 448 aus den Annalen der Physik, 1845.

Besseyre, Theoretisches über Daguerréotypie, Bd. 74, S. 199. Bayeux, Bd. 76, S. 120, Journ. de Chim. med., 1840. Choiselat und Ratel, Bd. 89, S. 311 u. 359 aus den Comptes rendus, 1843. Claudet, Bd. 115, S. 32 aus Phil. Magaz., 1849. Draper, über Porträte, Bd. 78, S. 120 aus Phil. Magaz., 1840. Donné, Theorie des Fixirens, Bd. 74, S. 370 aus Comptes rendus, 1839. Seguier, Bericht über die Fortschritte in Anfertigung von Lichtbildern, Bd. 108, S. 451 aus dem Bullet. de la soc. d'Encour., 1848.

2. Beschleunigungsmittel.

Daguerre, die empfindliche Schicht zu bereiten (sehr umständliches, ganz unpraktisches Verfahren), Bd. 92, S. 284 aus den Comptes rendus, 1844. Ascherson, Jodtinctur zum Jodiren, Bd. 75, S. 221 aus den Annalen der Physik, 1839. Natterer und Kratochwilla, Chlorkalk oder Chlor nebst Brom, Bd. 80, S. 229. Gaudin, doppeltes Jodiren, das erste bei Tageslicht, das zweite mit Jodchlorür, Bd. 81, S. 363 aus den Comptes rendus, 1841. Fizeau, Bromwasser, Bd. 81, S. 365 aus den Comptes rendus, 1841. Daguerre, Elektricität, Bd. 81, S. 157 aus France industr., 1841, und saure Substanz, Bd. 81, S. 397 aus den Comptes rendus, 1841. Claudet,

Jodchlorid, Bd. 82, S. 239 aus Phil. Magaz., 1841. Gaudin, Jodbromid, Bd. 84, S. 398 aus den Comptes rendus, 1842. Reindl, Jodchlorür, Bd. 86, S. 129. Barnard, Chlorgas, Bd. 86, S. 319 aus Bibl. univers., 1842. Lefèvre, chlorige Säure, Bd. 90, S. 449 aus den Comptes rendus, 1843. Choiselat und Ratel, Brom und Bromoform, Bd. 91, S. 78 aus den Comptes rendus, 1843. Valicourt, Jodbromid, Bd. 93, S. 211 aus dem Technologiste, 1844. Fortin, Bd. 93, S. 213 aus dem Technologiste, 1844. Hevett, Ammoniak, Bd. 99, S. 78 aus dem Phil. Magaz., 1845. Nothomb, Bd. 101, S. 24 aus den Comptes rendus, 1846. Heeren, Jodchlorid und genaue Bereitungsvorschrift, Bd. 101, S. 14 aus den polytechn. Mittheil. von Volz u. Karmarsch, 1846. Bingham, Jod-, Brom- und Chlorkalk, Bd. 102, S. 225 aus dem Phil. Magaz., 1846. Claudet, Jodiren der Silberplatten, Bd. 107, S. 158 aus den Comptes rendus, 1847.

3. Vergoldung.

Fizeau, erste Bekanntmachung, Bd. 78, S. 61 aus den Comptes rendus, 1840. Meillet, Goldchlorür, Bd. 89, S. 397 aus dem Journ. d. Pharm., 1843. Figuier, Chlorgold, Bd. 93, S. 221 aus dem Journ. d. Pharm., 1844. Figuier, Vergoldung und Versilberung, Bd. 116, S. 246.

4. Bemalen.

Isenring, Bd. 83, S. 341. Beard, Bd. 87, S. 315 aus dem London Journal of arts, 1842. Lechis, Bd. 87, S. 79 aus dem Bullet. de la soc. d'Encour., 1842. Jahn, Bd. 93, S. 217.

5. Vervielfältigung.

Steinheil, galvanische, Bd. 76, S. 318; Fizeau, Bd. 80, S. 155 aus der Gaz. de France, 1841. Draper, Bd. 91, S. 167 aus dem Phil. Magaz., 1843; ferner Bd. 116, S. 245. Draper, durch Hausenblase, Bd. 88, S. 304. Poitevin, durch photograph. Papier, Bd. 109, S. 216 aus den Compt. rendus, 1848.

Berres, Aetzen zum Abdruck auf Papier, Bd. 77, S. 207 aus Sturgon's Annal. of Electr., 1840, und Bd. 79, S. 388 aus den Annalen der Chemie; ferner Bd. 77, S. 316 aus der Allgem. Zeit., 1840, und S. 159 aus dem Echo du monde savant, 1840. Ebendaselbst Donné, ferner Mackenzie, Bd. 77, S. 394 aus dem Athenäum. Grove, Bd. 82, S. 238 u. Bd. 83, S. 274 aus dem Phil. Magaz., 1841 u. 42. Fizeau, Bd. 93, S. 215 aus den Compt. rendus, 1844, und Claudet, Bd. 93, S. 459 aus dem Lond. Journ. of arts, und Bd. 97, S. 465 aus der Chemic. Gaz., 1845.

6. Verschiedenes.

Lefèvre und Foucault, durch starkes Bromiren die glänzenden und dunkeln Töne in gleicher Schärfe hervorzubringen, Bd. 103, S. 106 aus den Comptes rendus, 1846. Waller, über Hervorrufung der Bilder durch Quecksilberdampf und überhaupt durch feste, flüssige und gasförmige Körper, Bd. 100, S. 174. Pauer, Anwendung verquickter Zinkplatten statt Quecksilber, Bd. 90, S. 79 aus dem Inneröstr. Gewerbebl., 1843. Laborde, durch Quecksilber und Aetherdampf, Bd. 112, S. 123 aus dem Bullet. de la soc. d'Encour., 1849. Kilburn, galvanisch versilberte Platten, Bd. 109, S. 314 aus dem Phil. Mag., Suppl., 1848. Talbot, auf Kupfer, auf sehr dünnen Silberblechen und Uebertragung von Papierbildern auf Silberplatten, Bd. 82, S. 192 aus dem Rep. of pat. invent., 1841.

Prechtel, Fixirung durch Schwefelammonium, Bd. 76, S. 318. Gaudin, durch Cyansilber-Cyankalium, Bd. 91, S. 76 aus den Comptes rendus, 1843.

Desbordeaux, Chlorcalcium in der Camera obscura bei feuchtem Wetter, Bd. 92, S. 338 aus den Comptes rendus, 1844.

Dumas, Dextrin als Firniss, Bd. 73, S. 462 aus dem Echo du monde savant, 1839. Daguerre, Tripel als Polirmittel, Bd. 74, S. 315 aus dem Echo du monde savant, 1839. Lefèvre und Foucault, Putzen der Platten mit Terpenthinöl, Bd. 89, S. 420 aus den Comptes rendus, 1843; und Daguerre dagegen Bd. 90, S. 63 aus den Comptes rendus, 1843. Delezenne, Maschine zum Poliren der Platten, Bd. 114, S. 317 aus dem Bericht an das Reichsministerium von Oechelhäuser über die Pariser Austellung, 1849.

Faguet, Bereitung und Prüfung von unterschwefligsaurem Natron, Bd. 112, S. 276 aus dem Journ. de Chim. med., 1849. Plessy ebendarüber, Bd. 113, S. 464 aus dem Journ. de Pharm., 1849.

Daguerre, Anwendung kupferner Rahmen beim Jodiren, Bd. 76, S. 122 aus den Comptes rendus, 1840.

Melloni, Brianchi, Soleil, Seguier, verschiedene Abänderungen des Processes (ohne Interesse für den jetzigen Stand), Bd. 75, S. 240; ferner S. 489 aus dem Echo du monde savant, 1840.

II. Lichtbilder auf Papier.

1. Allgemeine Anleitungen.

Talbot, erste Beschreibung seines Verfahrens, Bd. 71, S. 468 aus dem Athenäum u. Echo du monde savant, 1839. Fyfe, Verbesserung dieses Processes, Bd. 74, S. 55 aus dem Edinb. new phil. Journ., 1839. Talbot, Verbesserungen, Bd. 81, S. 356 aus dem Phil. Magaz., 1841; ebenso S. 360 aus dem Athenäum, 1841; ferner Bd. 92, S. 44 aus dem Repert. of pat. Invent., 1843. Cundell, genau beschriebenes, verbessertes Talbot'sches Verfahren, Bd. 92, S. 367; ebenso Blanquard-Evrart, Bd. 104, S. 32 u. 275, Bd. 106, S. 365 und Bd. 107, S. 193 aus dem Technologiste; ferner Saguez, Bd. 107, S. 68 aus den Comptes rendus, 1847. Martin, sehr genaue Beschreibung, Bd. 117, S. 213 aus dem Sitzungsbericht der Akademie der Wissensch. in Wien.

Blanquard-Evrart, Photographie auf trockenem Papiere durch Anwendung von Molken und Eiweifs, Bd. 117, S. 215 aus den Compt. rendus, 1850.

Aelteres: Petzholdt, direct positive Bilder, Bd. 74, S. 316 aus dem Journal für prakt. Chem. Bd. 18, S. 111. Verignon, Bd. 76, S. 37 aus den Comptes rendus, 1840. Schafhäutl, Bd. 78, S. 238 aus dem Athenäum.

2. Abänderung einzelner Agentien.

Jordan, Jodsilberkalium, Bd. 110, S. 78; Taylor, salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak, Bd. 77, S. 467 aus dem Athenäum. Hunt, verschiedene Jodmetalle (sehr ausführl. Abhandl.), Bd. 78, S. 359 u. 424 aus dem Phil. Magaz. Cundell, Jodirung, Bd. 102, S. 227 aus dem Repert. of pat. Invent., 1846; s. auch Bd. 81, S. 360 u. Bd. 92, S. 44 u. 367. Gaudin, verdünnte Salzsäure, ammoniakalisches Silbersalz und Fixirung durch Eisenvitriol, Bd. 96, S. 224 aus den Comptes rendus, 1845. Horsley, korksaures Silber und Fixirung durch Ammoniak, Bd. 97, S. 313 aus der Chemic. Gaz., 1845. Aubrée, Salpetersäure zur beliebigen Färbung positiver Bilder, Bd. 117, S. 222, aus den Comptes rendus, 1850.

3. Wesentlich verschiedene photographische Substanzen.

Ponton, chromsaures Kali, Bd. 74, S. 65. Hunt, Blutlaugensalz und Jodsilber, Bd. 82, S. 307 aus dem Athenäum. Hunt, Chromotypien, Bd. 90, S. 413 aus dem Athenäum, 1843. Derselbe, Chromocyanotypien, Bd. 93, S. 44 aus dem Phil. Magaz., 1844. Derselbe, Energyatypien, Bd. 93. S. 47 aus dem Athenäum, 1844, und Bd. 95, S. 141 aus dem Technologiste, 1845. Herschel, Amphytypien, Bd. 95, S. 136, aus dem Technologiste, 1845.

Becquerel, Bd. 76, S. 391 aus den Comptes rendus, 1840. Biot, Daguerre's Papier, Bd. 72, S. 54 aus den Comptes rendus, 1839.

Knorr, Bilder durch Wärme, Thermographie, Bd. 88, S. 217 aus dem Echo du monde savant, 1843.

Moser, Bilder bei Abwesenheit von Licht, Bd. 85, S. 236, cf. Annalen der Physik, Bd. 56, S. 177, 1842.

III. Lichtbilder auf Glas u. s. w.

Niepce, auf Glas, mit Stärkekleister überzogen, Bd. 107, S. 65 aus den Comptes rendus, 1847; mit Eiweifs, Bd. 109, S. 48. Blanquart-Evrart, auf Glas, Bd. 114, S. 123 genaue Beschreibung aus den Comptes rendus, 1849. Poitevin, auf Glas mit Knochenleim, Bd. 117, S. 230 aus den Comptes rendus, 1850. Martin, auf Glas mit Stärkekleister, Bd. 117, S. 238 u. 318 aus der niederöstr. Gewerbevereins-Zeitschr. 1850. Niepce, Bilder des Mondes und der Sonne, Bd. 117, S. 318 aus den Comptes rendus, 1850. Talbot, auf unglasirten Porcellanplatten, auf Schichten von Eiweifs, Leim u. s. w., auf gefirnisstem Papier und polirten Stahlplatten; ferner Fixirung der Papierbilder mit Aetzkali, Bd. 117, S. 459 aus dem Repert. of pat. Invent., 1850.

IV. Apparate.

Seguier, tragbarer Apparat, Bd. 76, S. 124 aus dem Bullet. de la soc. d'Encour. 1840. Berres, über Voigtländer's Camera obscura, Bd. 79, S. 156; Bd. 80, S. 230; Bd. 81, S. 149. Reindl, Bd. 83, S. 85 u. 187; Bd. 86, S. 128 aus den Verhandl. des niederöstr. Gewerbever., 1841 u. 42. Brewster, verbesserte Einstellung, Bd. 114, S. 318 aus dem Athenäum, 1849.

Martens, panoramische Daguerréotypien, Bd. 97, S. 239 aus den Comptes rendus, 1845.

V. Physikalische Anwendungen u. dergl.

Becquerel, gefärbtes photographisches Bild durch das Sonnenspectrum, Bd. 110, S. 25 aus den Annales de Chim. et de Phys., 1848; Bd. 114, S. 44 u. S. 118 aus den Annales de Chim. et Phys., 1849; Bd. 112, S. 29 aus den Comptes rendus, 1849.

Hubert, Registrirung meteorologischer Instrumentsangaben, Bd. 77, S. 158 aus den Comptes rendus, 1840. Hennessy, Bd. 99, S. 38 aus dem Phil. Magaz., 1845. Ponton, Bd. 99, S. 40 aus dem Edinb. new phil. Journ., 1845. Collen, Bd. 100, S. 171 aus dem Phil. Magaz., 1846. Schneitler, Kreisränder und Nonientheilung, Bd. 108, S. 337. Brooke's Registrirung, Bd. 114, S. 431 aus der Chem. Gaz., 1849.

Soleil, Lichtmesser, Bd. 77, S. 160 aus den Comptes rendus, 1840. Heeren, Bd. 93, S. 47 aus dem Hannöv. Gewerbebl., 1844, u. Bd. 96, S. 26 ebendaselbst 1845. Lipowitz, Bd. 95, S. 139 aus den Annalen der Physik, 1844. Claudet, Bd. 111, S. 42 aus dem Phil. Magaz., 1848.

Mallet, Anwendung des Lichtes weifs glühender Coaks, Bd. 73, S. 76 aus dem Mechan. Magaz., 1839. Göppert und Gebauer, Knallgaslicht, Bd. 76, S. 455.

V.

Lichtsauger, Lichtmagnete, s. Leuchtsteine.

Lichtträger i. e. Phosphor.

Lichulminsäure s. Flechtenbitter.

Liebigit, ein nach Liebig benanntes Mineral, welches als Begleiter des Uranpecherzes von Adrianopel vorkommt, und von Laurence Smith analysirt wurde. Derselbe fand es bestehend aus 10,2 Kohlensäure, 38,0 Uranoxyd, 8,0 Kalkerde und 45,2 Wasser. Hieraus ergiebt sich die Sauerstoff-Proportion $CO_2 : U_2O_3 : CaO : HO = 7,41 : 6,36 : 2,27 : 40,18 = 3,27 : 2,8 : 1 : 17,7$, wofür man wohl $3 : 3 : 1 : 18$, in Atomen ausgedrückt also $1,5 : 1 : 1 : 18 = 3 : 2 : 2 : 36$, annehmen kann, entsprechend der Formel:

$$2(CaO \cdot CO_2 + 2U_2O_3 \cdot CO_2) + 36HO.$$

Einfacher, aber weniger genau mit dem analytischen Resultate übereinstimmend ist die von Smith angenommene Formel:

$$(CaO \cdot CO_2 + U_2O_3 \cdot CO_2) + 20HO,$$

welche ein Sauerstoff-Verhältniss $4 : 3 : 1 : 20$ voraussetzt. In Chlorwasserstoffsäure löst sich der Liebigit unter starkem Brausen zu einer gelben Flüssigkeit auf. Vor dem Löthrohre verändert er seine grüne Farbe zuerst in grünlich grau, wird durch Glühen schwarz, und zeigt sich nach dem Erkalten orangeroth. *Th. S.*

Lievrit (nach dem Mineralogen Le Lièvre), auch Ilvait. Dieses natürlich vorkommende Eisen-Kalk-Silicat wurde von Vauquelin, Collet-Descotits, Stromeyer, v. Kobell und Rammelsberg untersucht. Die beiden erstgenannten Chemiker nahmen alles darin enthaltene Eisen als Oxydul an, während Stromeyer es als Oxyd in Rechnung brachte. v. Kobell [1]) zeigte jedoch, dass der Lievrit beide Oxydationsstufen des Eisens enthält, und bestimmte ihre relativen Mengen näher. Durch Anbringung dieser Correction ergiebt die Stromeyer'sche Analyse 29,278 Kieselerde, 23,000 Eisenoxyd, 31,900 Eisenoxydul, 13,779 Kalkerde, 0,614 Thonerde, 1,587 Manganoxyd und 1,268 Wasser, entsprechend der Sauerstoff-Proportion $SiO_3 : Fe_2O_3 : FeO : CaO = 15,21 : 7,49 : 7,26 : 3,87$, welches nahe ist $= 4 : 2 : 2 : 1$, oder $= 4 : 2 : 6 : 3$ in Atomen ausgedrückt. Hieraus lässt sich die Formel

[1]) Schweigg. Journ. Bd. LXII, S. 196.

$$3 CaO . SiO_3 + 2 (3 FeO . SiO_3) + 2 Fe_2O_3 . SiO_3$$

bilden. Die Rammelsberg'schen Analysen stimmen mit den von Stromeyer ziemlich überein. — Erhitzte Chlorwasserstoffsäure zerlegt den Lievrit leicht und vollständig. Vor dem Löthrohr zu einer schwarzen magnetischen Kugel schmelzbar. — Krystallisirt in geraden rhombischen Säulen mit Kanten von 112° 12′ und 68° 48′. Nur unvollkommen spaltbar; von muscheligem bis unebenem Bruch. Unvollkommen metallglänzend. Schwarz in verschiedenen Nüancen. Undurchsichtig. Specif. Gew. 4—4,2. — Von ganz besonderer Schönheit findet er sich auf Elba und beim Eisenwerke Fossum, unweit Skeen, im südlichen Norwegen. *Th. S.*

Lignin, Holzfaser, *Ligneux*. So ward früher die Faser des Holzes bezeichnet, wie sie zurückbleibt, wenn dem eigentlichen Holze durch auf einander folgende Behandlung mit Weingeist, Aether, Alkalien, Säure und Wasser alle darin löslichen Stoffe entzogen sind. Diese geruch- und geschmacklose, überhaupt indifferente Substanz ist von Gay-Lussac und Thénard, und von Prout untersucht. Sie zeigt sich hauptsächlich in ihren physikalischen Eigenschaften, in Härte, Dichtigkeit, Zähigkeit u. s. w. verschieden. — Die Holzfaser besteht, nach den jetzigen Ansichten, aus einer in allen Pflanzen gleichen chemischen Verbindung, dem Pflanzenzellenstoff (s. d. Artikel), durchdrungen mit fremdartiger, auf der innern Oberfläche abgelagerter Substanz, als inkrustirende Substanz (Holzsubstanz), oder Lignin von Payen bezeichnet; diese Substanz hielt Payen früher für eine einfache chemische Verbindung, welche $= C_{34} H_{24} O_{20}$ zusammengesetzt seyn sollte; Poumarède und Figuier hielten sie dagegen für mit dem Pflanzenzellenstoff isomer. Payen hat nun diese inkrustirende Substanz durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln in verschiedene Bestandtheile getrennt, die alle in kaustischer Kali- oder Natronlauge löslich sind, sich dagegen durch ihre verschiedene Löslichkeit in Ammoniak, Alkohol und Aether unterscheiden. Es sind diese:

Lignose in allen drei Flüssigkeiten unlöslich,
Lignon nur in Ammoniak löslich,
Lignin in Ammoniak und in Alkohol löslich,
Lignireose in den drei genannten Flüssigkeiten löslich.

Die Unterscheidung dieser weiter gar nicht charakterisirten Stoffe ist für die Wissenschaft eigentlich so werthlos wie für die Praxis. *Fe.*

Lignon s. Xylit.

Ligustrin ist die Benennung für einen von Polex aus der Rainweidenrinde (von *Ligustrum vulgare*) bereiteten bitteren Stoff. Es wird auf folgende Weise dargestellt: Der mit Alkohol bereitete Auszug der trockenen Rinde wird mit Wasser versetzt, wodurch ein Niederschlag von Harz und Chlorophyll entsteht. Man filtrirt und setzt das Filtrat in Gährung, um einen Gehalt an Zucker zu zerstören. Alsdann wird die gegohrene Flüssigkeit mit Kalkmilch digerirt, filtrirt und mit Schwefelsäure versetzt. Nachdem sie etwas concentrirt worden, scheidet sich Gyps aus, welchen man absondert. Der Rest des Kalks wird durch Oxalsäure niedergeschlagen und nach Entfernung des Niederschlags die Flüssigkeit mit essigsaurem Blei gefällt. Den Ueberschuss des Bleis

entfernt man aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff, dampft dann bis zur Extractdicke ein und behandelt den Rückstand mit einer möglichst geringen Menge kochendem, starkem Alkohol, bei dessen Erkalten Mannit auskrystallisirt. Die davon getrennte Flüssigkeit liefert beim Abdampfen das Ligustrin, noch verunreinigt mit Essigsäure, essigsauren Salzen und Schleimzucker, von denen es nicht weiter zu trennen ist. Das Ligustrin bildet ein hyproskopisches, fein gelbes, bitteres Extract. In Aether und absolutem Alkohol ist es unlöslich, dagegen leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Die Auflösungen geben mit Metallsalzen keine Reaction. Concentrirte Schwefelsäure bringt mit dem Ligustrin eine dunkel-indigblaue Färbung hervor, die durch Verdünnung in Kornblumenblau oder Violett übergeht. Verdünnte Schwefelsäure zeigt diese Reaction bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Erhitzt man sie mit dem Ligustrin, so wird dasselbe in einen harzartigen Körper verwandelt, der sich jedoch mit der concentrirten Säure noch immer eigenthümlich blau färbt. In der Hitze wird das Ligustrin zersetzt.

Wp.

Lilacin ist ein von Meillet aus den Blättern und grünen Kapseln *Syringa vulgaris* (französisch *lilas*) dargestellter Körper. Die zerstampften Blätter und Kapseln werden mit Wasser ausgekocht. Das Decoct lässt man zur Hälfte verdampfen, setzt darauf Bleiessig hinzu, um einen harzartigen Körper zu fällen, und concentrirt dann weiter bis zur Syrupsdicke. Nun wird das Ganze mit einem Ueberschusse von gebrannter Magnesia zur Trockne gebracht, gepulvert und mit warmem Wasser behandelt, welches essigsaure Magnesia und Mannit aufnimmt. Was dabei ungelöst bleibt, wird mit Alkohol ausgezogen. Aus dem mit Thierkohle entfärbten Auszuge scheidet sich das Lilacin nach dem Concentriren in Krystallen ab. Es bildet leichte Nadeln oder bei freiwilligem Verdunsten einer kalt bereiteten Lösung lange vierseitige Prismen. Der Geschmack ist rein bitter; in Wasser und den meisten Säuren ist es unlöslich. Nicht alle Arten von Syringa liefern Lilacin.

Dieser Stoff ist wahrscheinlich identisch mit dem von Bernays dargestellten Syringin (s. d.). *Wp.*

Limacin ist von Braconnot [1]) eine eigenthümliche, in der Gartenschnecke, *Limax agrestis*, von ihm entdeckte Substanz genannt. — Man kocht die Schnecken mit Wasser, verdampft die schleimige Flüssigkeit und behandelt den trockenen Rückstand mit kleinen Quantitäten kalten Wassers, welches eine extractartige Materie wegnimmt, während ein zum grofsen Theil aus Schleim und Limacin bestehender Rückstand bleibt. Dieser wird in kochendem Wasser gelöst und auf ein heifs gehaltenes Filter gegossen; die langsam durchlaufende klare Flüssigkeit trübt sich bald und setzt beim Erkalten eine weifse, opake Masse, das Limacin, ab. — Das getrocknete Limacin ist weifs, lässt sich leicht zwischen den Fingern wie eine erdige Masse zerreiben; in kaltem Wasser ist es etwas löslich, leichter in kochendem, aus dem es beim Erkalten zum Theil wieder in weifsen, käsigen Flocken niederfällt. Beim Verdampfen der kalten wässerigen Lösung setzen sich an die Wände des Gefäfses weifse Ringe, welche aus unverändertem Limacin zu bestehen scheinen. Die Lösung des Limacins in kaltem Wasser wird ge-

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. XVI, pg. 313.

fällt durch Gerbsäure, Sublimat, Bleizucker, Eisenvitriol, essigsaures Kupferoxyd und Manganoxydul, nicht durch oxalsaures Ammoniak. Auf Pflanzenfarben zeigt es keine Reaction. Mit der gröfsten Leichtigkeit wird es von Wasser gelöst, welches eine Spur Kali enthält; wenig Säure bringt darin einen weifsen Niederschlag hervor, mehr Säure löst ihn wieder; verdampft man die alkalische Lösung in einer silbernen Schale, so erleidet es keine Veränderung und die Schale wird auch nicht gebräunt. Wie Kali verhalten sich Kalk und Ammoniak. Concentrirte Salzsäure löst das Limacin ohne blaue Färbung; nachdem ein grofser Theil der Säure durch Verdampfen fortgegangen ist, erscheint es mit seinen übrigen Eigenschaften wieder. Kochender Alkohol löst es; nach dem Verdunsten desselben bleibt ein weifser, erdig aussehender Rückstand, auf welchen kaltes Wasser wenig Wirkung zu haben scheint, in heifsem löst er sich vollständig; beim Erkalten wird diese Lösung breiig; überlässt man den Brei sich selbst, so wird er flüssig und geht in Fäulniss über. — Bei der trockenen Destillation liefert das Limacin kohlensaures Ammoniak, und es bleibt eine Kohle, die nach dem Verbrennen etwas Asche mit Spuren von kohlensaurem Kalk hinterlässt.

Lp

Limatura, von *limare*, feilen, heifst jedes durch Feilen von Metallen gewonnene Metallpulver (*limatura ferri*). *Wp.*

Limettenöl ist das ätherische Oel einer Varietät der Citrone (*Citrus Limetta*). Es riecht angenehm, schmeckt brennend, hat ein specif. Gewicht = 0,931 und röthet Lackmuspapier. Nach Dumas hat es die Zusammensetzung des Citronenöls = $C_5 H_4$. *Wp.*

Limonin, Limon. Ist ein von Bernays [1]) in den Kernen der Citronen und Orangen entdeckter und von Schmidt [2]) näher untersuchter Bitterstoff genannt, von der Zusammensetzung: $C_{42} H_{25} O_{13}$. — Die gereinigten Kerne werden mit wenig Wasser zu einem Teig zerstofsen, dann mehrmals mit starkem Alkohol kalt angerührt und der Auszug filtrirt. Nachdem der Alkohol wieder abdestillirt ist, filtrirt man die rückständige Flüssigkeit kochend heifs, worauf sich der Bitterstoff beim Erkalten abscheidet. — Das Limonin bildet mikroskopische Krystalle, die dem rhombischen System angehören. In Wasser, Aether und Ammoniak ist es sehr schwer löslich, etwas leichter in Mineralsäuren, viel leichter in Alkohol und Essigsäure, am besten löst es sich in Kali, aus welcher Lösung es durch Säuren unverändert wieder gefällt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe, Wasser fällt es aus dieser, wie aus der alkoholischen und essigsauren Lösung unverändert. Aus Essigsäure krystallisirt es unverändert und enthält dann keine Spur gebundener Essigsäure. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und giebt weder mit Platin- und Quecksilberchlorid, noch mit Blei-, Silber-, Kalk-, Baryt- und andern Salzen einen Niederschlag. Bis 200° erhitzt erleidet es keine merkliche Veränderung, bei 244° schmilzt es zu einem klaren, harzähnlichen Liquidum, welches amorph erstarrt. Bei stärkerer Hitze verkohlt es. Weder von Salpetersäure in der Kälte, noch von chromsaurem Kali oder chromsaurem Kali

[1]) Buchn. Repert. Bd. XXI, S. 306.
[2]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LI, S. 338.

mit Schwefelsäure beim Kochen wird es verändert. Mit Salpetersäure erhitzt entwickeln sich rothe Dämpfe. In einer zugeschmolzenen Glasröhre, mit Wasser 4 Stunden lang bei 200° erhalten, zeigt es sich unter dem Mikroskop aus zahllosen, stark lichtbrechenden, festen Kügelchen bestehend, und die wässerige Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen auf dem Objectträger eine krystallinische Substanz. *Lp.*

Limonit syn. mit **Raseneisenstein**.

Lindenblüthenöl. Nach Herberger[1]) enthalten die Blüthen von *Tilia europaea* in 1000 Thln. 1 Thl. ätherisches, sehr wohlriechendes Oel. In den Bracteen ist keines enthalten. Brossat[2]) hatte schon früher bei der wiederholten Destillation von Wasser über Lindenblüthen gelbe Oeltröpfchen erhalten. Bei dem sehr geringen Gehalte ist es leicht erklärlich, dass viele andere Beobachter das Oel nicht beobachteten. Es ist nicht näher untersucht. *V.*

Liniment, von *linire*, schmieren, nennt man in der Medicin verschiedene Mittel, welche zu Einreibungen dienen. Sie sind meistens von dickflüssiger Consistenz und werden gröfstentheils aus fetten Oelen bereitet, denen man reizende oder aromatische Stoffe, wie Camphor und ätherische Oele, zusetzt. Das sogenannte *Linimentum volatile* ist eine Ammoniakseife, bereitet durch Schütteln von 3 Thln. Mohnöl mit 1 Thle. Salmiakgeist. Das Phosphorliniment ist eine Auflösung von Phosphor in Baumöl oder Mandelöl, dem öfters noch Camphor zugesetzt wird. *Wp.*

Linin. Ein von Pagenstecher aus dem Purgirlein, *Linum catharticum*, dargestellter Körper, welcher die abführende Wirkung desselben besitzen soll.

Man sammelt das Kraut nach der Blüthe und zieht es mit absolutem Alkohol aus. Der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand, nachdem er in gelinder Wärme völlig ausgetrocknet ist, mit concentrirter Essigsäure übergossen, welche daraus das Linin mit Hinterlasssung von Harz etc. aufnimmt. Die Auflösung wird durch Wasser getrübt. Man lässt absetzen und reinigt das Sediment durch wiederholte Behandlung mit warmem Spiritus von 25—30 Proc., bei dessen Erkalten sich das Linin ausscheidet. — Eine andere Bereitungsmethode besteht darin, dass man den alkoholischen Auszug des Krauts mit essigsaurem Blei und dann mit Ammoniak in geringem Ueberschusse versetzt, das Ganze abdampft und aus dem gepulvertem Rückstande mit Aether das Linin auszieht; oder die weingeistige Lösung wird mit einem Drittel kohlensaurem Ammoniak und Wasser zum Brei angerührt und dieser mit Aether geschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben bleibt das Linin zurück. Unter einer Glocke mit Aetzkalk getrocknet ist das Linin ein leichtes, weifses Pulver, ohne Geruch, aber von scharfem Geschmack. Es schmilzt zwischen 112°— 118° C. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, heifses Wasser nimmt davon den Geschmack an und trübt sich beim Erkalten. Absoluter Alkohol ist das beste Lösungsmittel. Aether und ätherische Oele wirken weniger darauf ein. Die Lösungen sind völlig neutral.

[1]) Repert. f. d. Pharm. Bd. LXVI, S. 1. — [2]) Aus dem Journ. de Pharm. 1820 Bd. VI im Repert. f. d. Pharm. Bd. LVIII, S. 105.

Auch in concentrirter Essigsäure löst es sich gut auf. Verdünnung mit Wasser bewirkt anfangs eine milchige Trübung, hinterher einen weifsen Niederschlag, welcher keine Essigsäure enthält. Aetzammoniak, Kali und Natronlauge färben das Linin gelb und lösen es auf, wobei es jedoch eine Zersetzung erleidet. Salpetersäure giebt damit langsam eine braune Lösung, die beim Verdunsten Krystalle hinterlässt, welche Kalksalze kaum trüben. Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arseniksäure lösen es zu einer dunkel-violettrothen Flüssigkeit auf, die mit Wasser einen rothbraunen Niederschlag giebt, welcher sich in Alkohol mit kirschrother Farbe auflöst. Salzsäure wirkt erst in der Siedhitze auflösend, aber auch zugleich zersetzend darauf ein. *Wp.*

Linsenerz s. **Bohnerz.**

Linsenkupfer, **Linsenerz.** Aufser einer älteren approximativen Analyse dieses Minerals von Chenevix sind genauere Untersuchungen desselben von Trolle-Wachmeister [1]), Hermann [2]) und Damour [3]) angestellt worden, welche Letzteren zu folgendeu Resultaten führten.

	Trolle-W.	Herm.	Damour	
Arseniksäure	22,29	23,05	22,22	22,40
Phosphorsäure	3,87	3,73	3,49	3,24
Thonerde	8,61	10,85	9,68	10,09
Eisenoxyd	3,66	0,98	—	—
Kupferoxyd	37,73	36,38	37,18	37,40
Wasser	23,84	25,01	25,49	25,44
	100,00	100,00	98,06	98,57.

Die entsprechenden Sauerstoff-Proportionen sind:

	AsO_5, PO_5	Al_2O_3	CuO	HO
	9,85 :	5,10 :	7,61 :	21,20
	10,09 :	5,35 :	7,34 :	22,23
	9,66 :	4,52 :	7,50 :	22,65
	9,59 :	4,71 :	7,54 :	22,61
im Mittel:	9,80 :	4,92 :	7,50 :	22,17,

welches mittlere Verhältniss so gut wie identisch ist mit

$$10 : 5 : 7{,}5 : 22{,}5$$
$$= 4 : 2 : 3 : 9.$$

Diese anscheinend einfache Sauerstoff-Proportion entspricht jedoch keineswegs einem einfachen Atom-Verhältniss, nämlich:

$$6 : 5 : 22{,}5 : 67{,}5$$
$$= 12 : 10 : 45 : 135,$$

welches, wenn man sich gröfsere oder kleinere Abweichungen davon erlaubt, der Hypothese ein zu grofses Feld eröffnet, als dass hier mit hinreichender Sicherheit auf die richtige Formel geschlossen werden könnte. Halten wir uns dagegen ganz streng an jenes Verhältniss, so führt uns dasselbe zu der Formel:

$$10\,Al_2O_3 \,.\, 3\,AsO_5 + 9\,(5\,CuO \,.\, AsO_5 + 15\,HO),$$

welche in ihren beiden Gliedern in vollkommener Harmonie mit den

[1]) Berzel. Jahresb. Bd. XIII, S. 117. — [2]) Journal für prakt. Chemie, Bd. XXXIII, S. 296. — [3]) Ebendaselbst Bd. XXXVI, S. 216.

Formeln anderer Arseniate und Phosphate steht. — Das Linsenkupfer krystallisirt in Formen des rhombischen Systems. Gewöhnlich kommt es in kleinen Krystallen vor, welche, von der anscheinenden Gestalt flacher Octaëder, einige Aehnlichkeit mit der Linsenform besitzen, wovon der übrigens unpassende Name des Minerals entlehnt wurde. Von himmelblauer bis spangrüner Farbe, halbdurchsichtig bis durchscheinend, glasglänzend. Specif. Gew. = 2,9—3,0. — Der vorzüglichste Fundort des Linsenkupfers ist die wegen des Vorkommens so vieler verwandter Mineralien berühmte Kupfergrube Redruth in Cornwall. Auch zu Herrengrund in Ungarn ist es gefunden worden. *Th. S.*

Lipinsäure, von Laurent [1]) entdeckt. Formel der wasserfreien Säure $C_5H_3O_3$, der sublimirten Säure $HO.C_5H_3O_3$, der krystallisirten Säure $HO.C_5H_3O_3 + aq$. Sie ist isomer und wahrscheinlich identisch mit der Brenzweinsäure.

Die Lipinsäure entsteht bei der Oxydation der Oelsäure, Margarinsäure und Stearinsäure durch Salpetersäure gleichzeitig mit Adipin-, Pimelin-, Korksäure u. s. w. Am besten stellt man sie dar aus Oelsäure, die man in einer Retorte mit einer gleichen Gewichtsmenge gewöhnlicher Salpetersäure mengt und etwa 12 Stunden lang erhitzt, dann die saure Flüssigkeit durch neue Salpetersäure ersetzt und diese Operation 4—5 mal wiederholt. Die vereinigten salpetersauren Lösungen werden auf $^1/_4$ ihres Volumens abgedampft. Beim Stehen krystallisirt Korksäure und Azoleinsäure. Die davon abgepresste Mutterlauge wird noch weiter concentrirt, wodurch noch etwas Korksäure und der gröfsere Theil der Pimelinsäure zum Krystallisiren gebracht wird. Die abgepresste Mutterlauge enthält nun fast nur Adipin- und Lipinsäure und eine nicht näher untersuchte leicht lösliche Säure. Die beiden ersteren krystallisiren bei der Verdunstung in gelinder Wärme allmälig heraus. Hört die Krystallbildung auf, so presst man die Mutterlauge ab, löst in möglichst wenig warmem Aether, verdampft diesen zur Hälfte, giefst von dem bereits Ausgeschiedenen das Flüssige ab und verdunstet zur Trockne. Dieser Rückstand enthält die meiste Lipinsäure neben Adipinsäure. Man löst in kochendem Weingeist und lässt diesen an der Luft verdunsten, wobei sich die Adipinsäure in warzenförmigen, die Lipinsäure in blätterigen Krystallen ausscheidet. Man trennt diese mechanisch durch Aussuchen und krystallisirt mehrmals um. Die Lipinsäure bildet scharf zugespitzte blätterförmige Krystalle, die sich gewöhnlich zusammengruppiren. In diesem Zustande enthält die Säure 2 Aeq. Wasser. Wenn man sie erhitzt, schmilzt sie bei 140°—145° und erstarrt beim Erkalten zu einer faserigen Masse. Bei etwas höherer Temperatur verflüchtigt sie sich als dichter weifser, sehr stechend riechender und erstickender Rauch, und verdichtet sich zu langen nadelförmigen Krystallen, die 1 Aeq. Wasser weniger, als die krystallisirte Säure enthalten.

Die Lipinsäure ist in Aether und Alkohol sehr leicht löslich, etwas weniger in Wasser. Die Lösung in Salpetersäure wird nach Bromeis [2]) zerlegt, wenn man sie kochend abdampft; es bildet sich eine braune Masse, aus der keine krystallisirte Säure mehr erhalten werden kann.

[1]) Laurent, Annal. de chim. et de phys. [2] T. LXVI, p. 154; ferner Journ. für prakt. Chem. Bd. XXVII, S. 316. — [2]) Annal. der Chem. Bd. XXXV, S. 108.

Die Lipinsäure bildet mit den Basen zum Theil leicht lösliche und krystallisirende Salze, wie das Ammoniaksalz, welches Laurent in langen Nadeln krystallisirt erhielt, Magnesia- und Mangansalze werden dadurch nicht gefällt. Mit vielen anderen Basen giebt sie sehr schwer lösliche krystallinische Niederschläge, wenn man Lösungen ihrer Salze mit lipinsaurem Ammoniak versetzt, so mit Kalk, Strontian und Baryt. Auch Eisen-, Kupfer- und Silbersalze werden dadurch gefällt. *V.*

Lipyl, Formel: C_3H_2, nennt Berzelius das hypothetische Radical des Oxydes, welches, mit verschiedenen fetten Säuren verbunden, die bei weitem gröſste Mehrzahl der natürlich vorkommenden Fette und fetten Oele bildet. Es ist bisher weder das Radical, noch das Oxyd im isolirten Zustande darzustellen gelungen. *V.*

Lipyloxyd, hypothetische Formel: C_3H_2O. Die Untersuchungen des Palmitins, Kockelstearins und Laurostearins von Stenhouse, François und Marsson haben ergeben, dass mit den durch Kali aus diesen Fetten abscheidbaren Säuren ein eigenthümliches organisches Oxyd verbunden ist, welches die eben angegebene Zusammensetzung besitzt und bei der Verseifung durch das Kali ersetzt wird. Aber es scheidet sich dann nicht im freien Zustande ab, sondern 2 Aeq. desselben verbinden sich mit 4 Aeq. Wasser zu Glycerin (s. d. Art. Bd. III, S. 633). Dieses Product wird bei der Verseifung fast aller natürlich vorkommenden Fette in der wässerigen Lösung erhalten; ihm verdankt auch das bei der trockenen Destillation derselben auftretende Acrolein (s. d. Suppl.) seine Entstehung, dessen penetranter Geruch der sicherste Reagens auf der Gegenwart des Lipyloxyds oder Glycerins bildet.

Bisher ist es nur in einem Falle gelungen, aus Glycerin wieder das Wasser abzuscheiden und die Verbindung des Lipyloxyds mit einer fetten Säure, der Buttersäure, das Butyrin auf künstlichem Wege darzustellen (Pelouze und Gelis). Wenn man reines Glycerin und Buttersäure mit einer bestimmten Menge Schwefelsäurehydrat vermengt, worin sie sich lösen, und die Mischung nach gelindem Erwärmen und Wiederabkühlen in viel Wasser gieſst, welches die Schwefelsäure aufnimmt, so scheidet sich buttersaures Lipyloxyd als farbloses Oel auf der Oberfläche ab.

Die natürlich vorkommenden Verbindungen des Lipyloxyds mit den fetten Säuren, Margarinsäure, Stearinsäure, Oelsäure u. s. w., finden sich unter den dafür üblichen Namen, Margarin, Olein u. s. w., beschrieben. *V.*

Liriodendrin, ein von Emmet aus der Wurzelrinde des Tulpenbaums (*Liriodendron tulipifera*) dargestellter Stoff. Die Rinde wird mit Alkohol extrahirt und der Alkohol abdestillirt. Aus der zur Syrupsdicke gebrachten Flüssigkeit scheiden sich ölartige Tropfen ab, welche Liriodendrin enthalten und abgesondert werden. Aus der noch weiter eingedampften Flüssigkeit schlägt sich auf Zusatz von etwas Ammoniak das übrige Liriodendrin nieder. Man wäscht es mit verdünnter Kalilauge zur Entfernung von Harz und Farbstoff und löst es dann in warmem Alkohol. Diese Lösung, mit Wasser vermischt, wird milchig und setzt beim Erkalten das Liriodendrin in Krystallen oder bei zu wenig Wasser als harzartige Masse ab. Die Krystalle sind der Bor-

säure ähnlich; durch Umkrystallisiren werden sie nadelförmig oder in rechtwinkligen Tafeln erhalten.

Das Liriodendrin hat einen bitteren Geschmack, dessen Stärke erst allmälig hervortritt. Es schmilzt bei + 83° und lässt sich ohne Zersetzung nicht verflüchtigen. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, etwas mehr in kochendem, am besten in Alkohol und Aether. Die Lösungen sind neutral. Von Chlor und concentrirter Schwefelsäure wird das Liriodendrin verharzt, von Salzsäure in eine grüne Masse verwandelt. Salpetersäure soll dasselbe ohne Zersetzung auflösen und davon wieder abgeraucht werden können. Alkalien zersetzen es.

Bouchardat hat Emmet's Angaben nicht bestätigt gefunden. Nach seinen Untersuchungen enthält die Tulpenbaumrinde aufser andern Stoffen ein Pflanzenalkali und einen krystallisirbaren Körper, den er Piperin nennt. *Wp.*

Liter, *litre*, heifst das Maafs für die Einheitsgröfse des französischen Hohlmaafses, es hat einen Rauminhalt von 1000 Cubikcentimetern und wiegt, mit Wasser von + $4^1/_3{}^0$ Temperatur gefüllt, 1000 Grammen = 1 Kilogramm = 2 Zollpfunden.

Die Unterabtheilungen und Multipla dieser Maafseinheit werden, wie bei den Gewichten, erstere durch Vorsetzung der lateinischen, letztere durch Vorsetzung der griechischen Zahlwörter bezeichnet, daher heifst

$^1/_{10}$ Liter Decilitre,
$^1/_{100}$ » Centilitre,
$^1/_{1000}$ » Millilitre,
10 » Decalitre,
100 » Hectolitre.

Die leichte Verwandlung von Volumenangaben in Gewichtstheile, wenn das specif. Gewicht des Körpers bekannt ist, machen diese Maafseinheit aufserordentlich bequem. — Weiteres s. Art. Maafs. *V.*

Lithargyrum s. Bleiglätte.

Lithensäure, syn. mit Harnsäure.

Lithion, **Lithiumoxyd**: LO. Feuerbeständiges Alkali. Unter den natürlich vorkommenden lithionhaltigen Mineralien lässt sich das Lithion am leichtesten aus dem Triphyllin, einem am Rabenstein unweit Bodenmais in Baiern vorkommenden, aus phosphorsaurem Lithion und phosphorsaurem Mangan- und Eisenoxydul bestehenden Fossil, darstellen. Zu dem Ende wird das Pulver desselben in kochender Salzsäure oder Schwefelsäure, welchen man etwas Salpetersäure zugesetzt hat, gelöst, mit Ammoniak phosphorsaures Eisenoxyd und Manganoxydul gefällt, aus dem Filtrat mit Schwefelammonium der Rest des Mangans entfernt, dann die klare Flüssigkeit in einer Porcellanschale zur Trockne abgedampft und der Rückstand geglüht, um den Salmiak oder das schwefelsaure Ammoniak zu entfernen. Es bleibt Chlorlithium oder schwefelsaures Lithion zurück. — Zuweilen kann man sich den Lepidolith, der aufser Kieselsäure, Fluor, Thonerde, Mangan, Eisen und Kali, gegen 4 Proc. Lithion enthält, in gröfserer Menge verschaffen. Er wird fein gepulvert, mit dem zweifachen Gewicht wasserfreien Kalks gemengt, und in einem hessischen Tiegel heftig geglüht; die zusammengebackene Masse löst man in Salzsäure, vermischt mit Schwefelsäure, und dampft zur

Trockene; ein Ueberschuss an Schwefelsäure muss durch Glühen entfernt werden. Aus der gepulverten Masse zieht Wasser das schwefelsaure Lithion nebst etwas schwefelsaurer Thonerde und Gyps aus; die Thonerde wird durch Digestion mit Kreide, der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Das Filtrat hinterlässt beim Abdampfen und Glühen schwefelsaures Lithion (durch etwas schwefelsaures Natron verunreinigt).

Im wasserfreien Zustande ist das Lithion noch unbekannt. — Um Lithionhydrat zu erhalten, wird kohlensaures Lithion mit dem dreifachem Gewicht Kalkhydrat und Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, mehrere Stunden gekocht und die durchgeseihte Flüssigkeit in einem Silbergefäfs zur Trockne gebracht. Will man die Absorption der Kohlensäure aus der Luft vermeiden, so muss das Abdampfen in einer Retorte geschehen. Auch durch Zersetzen des schwefelsauren Lithions mittelst Barytwasser lässt sich das kaustische Alkali leicht erhalten. — Das Lithionhydrat ist nicht so löslich in Wasser wie die Hydrate von Kali und Natron, und in heifsem kaum mehr als in kaltem; in Weingeist von 0,85 specif. Gew. löst es sich in geringer Menge. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung scheidet es sich als weifses Pulver und in kleinen, körnigen Krystallen ab. Es reagirt stark alkalisch, schmeckt scharf und brennend und zerstört die Oberhaut der Zunge sogleich. Schon unter der Rothglühhitze schmilzt es zu einer beim Erkalten durchsichtigen und im Bruche krystallinischen Masse, wobei der Platintiegel stark angegriffen wird. Aus der Atmosphäre zieht es wohl Kohlensäure, aber keine Feuchtigkeit an.

Lithion, Bestimmung und Trennung von andern Körpern. Das Lithion wird zur quantitativen Bestimmung in Form von kohlensaurem oder schwefelsaurem Salz, oder als Chlorlithium gewogen. — In kohlensaures Salz verwandeln sich das Lithionhydrat und die Verbindungen mit organischen Säuren beim Glühen an der Luft, welches nicht in einem Platintiegel geschehen muss, weil derselbe bedeutend von dem schmelzenden Salz angegriffen wird. (Nach Kralovanszky auch der Silbertiegel.) Alle Salze mit flüchtigen Säuren können durch Erhitzen mit Schwefelsäure in einem Platintiegel in das schwefelsaure Salz verwandelt werden; es existirt kein saures schwefelsaures Lithion, weshalb man nicht nöthig hat, den Ueberschuss der Säure in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak zu entfernen. — Das Chlorlithium ist wegen seiner hygroskopischen Eigenschaft zur quantitativen Bestimmung weniger geeignet, da man es aber bei der Trennung des Lithions vom Natron erhält, so ist es sehr bequem, diese Form unmittelbar zur Gewichtsbestimmung anwenden zu können: man muss es in einem gut bedeckten Tiegel glühen und nach dem Erkalten die Wägung rasch vornehmen. — Das früher allgemein zur Bestimmung des Lithions angewandte Doppelsalz von Phosphorsäure mit Natron und Lithion ist deshalb für diesen Zweck nicht tauglich, weil es Natron und Lithion in variirenden Quantitäten enthält und in Wasser ziemlich auflöslich ist. Kommt das Lithion mit anderen Metalloxyden zusammen vor, so hat die Bestimmung dieser nach bekannten Methoden keine Schwierigkeiten. Nur die Trennung von Kali und Natron mag hier noch ausführlicher erwähnt werden. Die Lösung der drei Alkalien — worin sie als Chlormetalle enthalten seyn müssen — versetzt man mit Platinchlorid, dampft im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit Weingeist

aus, welcher Kaliumplatinchlorid ungelöst lässt. Aus dieser weingeistigen Lösung fällt man das überschüssige Platinchlorid mit Salmiak, filtrirt, dampft das Filtrat zur Trockne ab, glüht den Rückstand zur Entfernung des Salmiaks und übergiefst endlich das zurückbleibende Chlornatrium und Chlorlithium mit einem Gemenge von gleichen Theilen wasserfreien Alkohol und Aether, das man einige Tage darauf stehen lässt, ehe man filtrirt. Das Chlorlithium ist vollständig in der durchlaufenden Flüssigkeit enthalten, während sich von dem Chlornatrium nur eine geringe Spur löst. *Lp.*

Lithionfluorür, LF. Entsteht durch Auflösung von kohlensaurem Lithion oder Lithionhydrat in Fluorwasserstoffsäure bis zur Sättigung der letzteren. Die Auflösung setzt beim Abdampfen auf der Oberfläche kleine Krystalle ab, die nach dem Eintrocknen einem feinen Mehle gleichen, welches unter dem Mikroskope als aus undurchsichtigen Krystallen bestehend erscheint. Es ist in Wasser fast eben so schwer löslich als das kohlensaure Salz. Beim anfangenden Glühen schmilzt es zu einer durchsichtigen Masse, die beim Erstarren unklar wird. — Saures Lithionfluorür, LF + HF, schiefst aus der sauren Lösung in kleinen Krystallen an, ist leichter löslich als das neutrale Salz, gleichwohl immer schwer löslich; beim Glühen wird es leicht zersetzt und hinterlässt neutrales Salz. *Lp.*

Lithionglimmer. Einige Mineralogen fassen unter dieser Benennung alle lithionhaltigen Glimmer zusammen, während andere nur diejenigen lithionhaltigen Glimmer darunter verstehen, welche nicht Lepidolith (s. d.) sind. Trotz der ziemlich zahlreichen Analysen, welche wir von dieser Classe der Glimmer besitzen, lassen sich nicht für alle betreffende Species mit hinreichender Sicherheit Formeln feststellen (s. Glimmer). Die Lithionglimmer sind durch ihre leichte Schmelzbarkeit vor dem Löthrohre, so wie dadurch ausgezeichnet, dass sie — wenn diese Reaction nicht durch einen Natrongehalt verhindert wird — der blauen Löthrohrflamme eine mehr oder weniger rothe Färbung ertheilen. *Th. S.*

Lithionsalze. Sie sind alle löslich in Wasser; im Allgemeinen zeichnen sie sich durch leichte Schmelzbarkeit aus. Das Lithion vereinigt sich nicht, wie die übrigen Alkalien, mit Kohlensäure, noch mit Schwefelsäure zu zweifach sauren Salzen, auch bildet es mit schwefelsaurer Thonerde keinen Alaun. Durch die Schwerlöslichkeit seines kohlensauren und phosphorsauren Salzes bildet es gewissermaafsen einen Uebergang von den Alkalien zu den alkalischen Erden.

Uebergiefst man die löslichen Salze des Lithions mit Alkohol und zündet ihn an, so wird die Flamme desselben purpurroth gefärbt. Dieselbe Färbung ertheilen die leicht schmelzbaren Salze der Spitze der Löthrohrflamme; um diese Reaction mit den schwierig schmelzbaren lithionhaltigen Verbindungen hervorzubringen, muss man sie vorher mit einem Gemenge aus 1 Thl. Flussspath und 1½ Thl. schwefelsaurem Ammoniak mischen. Schmilzt man Lithionhydrat für sich, oder ein Lithionsalz mit kohlensaurem Natron auf Platinblech, so läuft dieses rund um die Probe dunkelgelb an; nach dem Waschen und Glühen verschwindet diese Farbe, das Metall hat aber seine Politur verloren.

Vermischt man die Lösung eines Lithionsalzes mit phosphor-

saurem Natron und dampft ab, so scheidet sich schon während des Abdampfens eine schwer lösliche Verbindung des Lithions mit Phosphorsäure und Natron aus, der gröfste Theil derselben bleibt aber erst dann ungelöst zurück, wenn man die trockene Masse mit Wasser auszieht. Von den ähnlichen Verbindungen der alkalischen Erden mit Phosphorsäure unterscheidet man sie dadurch, dass sie mit kohlensaurem Natron auf dem Platinblech zu einer klaren Masse zusammenschmilzt, die beim Erstarren unklar wird; stellt man diesen Versuch auf Kohle an, so zieht sich Alles in dieselbe. Die Erdsalze schmelzen nicht mit der Soda zusammen und bleiben auf der Kohle zurück, wenn das Natronsalz eingesogen wird. Die Zerfliefslichkeit des Chlorlithions und salpetersauren Lithions, so wie die Schwerlöslichkeit des Lithionhydrats, des kohlensauren und phosphorsauren Salzes lässt das Lithion leicht von den übrigen Alkalien unterscheiden. Kohlensaures Ammoniak fällt die concentrirte Lösung eines Lithionsalzes. Setzt man zu einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Lithion einen Tropfen Phosphorsäure, so wird sie nicht getrübt, beim Kochen entwickelt sich aber Kohlensäure und phosphorsaures Lithion fällt nieder. Durch Weinsäure und Platinchlorid werden die Lithionlösungen nicht gefällt; mit antimonsaurem Kali entsteht in verdünnten Lösungen keine Trübung, concentrirtere werden dagegen gefällt. Kieselflusssäure fällt schwer lösliches Kieselfluorlithium, das im Ueberschuss der Säure etwas leichter löslich als in Wasser ist. *Lp.*

Lithium. Einfaches Alkalimetall, dessen Oxyd an Kieselsäure gebunden, von Arfvedson [1]) 1817 im Petalit entdeckt wurde. Berzelius, in dessen Laboratorium er diese Entdeckung machte, gab dem Alkali den Namen Lithion (λίθεος, steinern), wegen seines Vorkommens im Mineralreiche. Zeichen: L. Atomgewicht: 81,85.

In der Natur kommt das Lithium nicht häufig und immer mit Sauerstoff verbunden vor: im Petalit, Spodumen, Amblygonit, Triphyllin, Lepidolith, Turmalin; in sehr vielen Mineralwässern ist es in geringer Menge gefunden worden; in dem von Karlsbad, Franzensbad, Marienbad, Pyrmont, Hofgeismar, Kissingen, Hall in Oesterreich, Mönchshofen, Bilin, Klausen in Steiermark, Hohenstein, Kreuznach, Lavey bei Bex, Slintsch in Ungarn.

Nachdem Arfvedson und Gmelin vergebliche Versuche, mittelst der Volta'schen Säule aus dem Lithion das Metall zu reduciren, angestellt hatten, gelang es Brande auf diesem Wege. Mittelst Eisen, Kohle oder Kalium erhielt Kralovanszky nur negative Resultate. Das Metall ist weifs und brennbar. *Lp.*

Lithiumchlorür: L Gl. Es kann durch Lösen von Lithionhydrat oder kohlensaurem Lithion in Salzsäure und Verdampfen zur Trockne, oder unmittelbar aus dem Triphyllin (s. Lithion), auch durch

[1]) Schweigger's Journ. Bd. XXII, S. 93; Bd. XXXIV, S. 214. Das Metall und seine Verbindungen sind aufserdem besonders untersucht von Berzelius, vorzüglich die Schwefelsalze und die Verbindungen mit Flusssäure, Kieselflusssäure etc. (dessen Lehrbuch). Gmelin, Gilbert's Annal. Bd. LXII, S. 399; Bd. LXIV, S. 371. Hermann, Annalen der Physik. Bd. XV, S. 480. Kralovansky, Schweigger's Journ. Bd. LIV, S. 230 u. 346. Rammelsberg, Annalen der Physik. Bd. LXVI, S. 79.

Glühen eines Gemenges von fein gepulvertem Spodumen mit Kohle in einem Chlorgasstrome und Auslaugen des Rückstandes mit Wasser erhalten werden. Es ist sehr zerfliefslich, in Weingeist und in einem Gemenge aus Weingeist und Aether löslich, schmeckt salzig, schmilzt leicht und raucht in der Glühhitze. Man kann es mit zwei verschiedenen Wassergehalten krystallisirt erhalten. L Gl + 2 aq. bekommt man, nach Rammelsberg, in undeutlichen, leicht zerfliefslichen Krystallen, wenn man eine Lösung von Chlorlithium in starkem Alkohol unter dem Exsiccator über Schwefelsäure stehen lässt. L Gl + 4 aq. erhielt Hermann beim Zerfliefsen des wasserfreien Salzes an der Luft: grofse, regelmäfsige Krystalle, welche die merkwürdige Eigenschaft besitzen, beim Anfassen mit den Fingern oder mit Löschpapier an den berührten Stellen gleich undurchsichtig zu werden, was sich nachher durch die ganze Masse verbreitet; berührt man dann den undurchsichtig gewordenen Krystall, so zerfällt er augenblicklich zu einem krystallinischen Pulver. *Lp.*

Lithiumjodür: L I + 6 aq. Nur durch längeres Stehen über Schwefelsäure erhält man nadelförmige Krystalle, welche von freiem Jod theilweise gelb gefärbt sind und an der Luft schnell zerfliefsen. *Lp.*

Lithiumoxyd s. Lithion.

Lithiumsulfhydrat, LS . HS. In eine wässerige Lösung des Monosulfurets leitet man Schwefelwasserstoffgas und dunstet dann in einer Retorte im Wasserstoffstrome bis zur Syrupsconsistenz ab. Beim Erkalten scheidet sich etwas kohlensaures Lithion aus, wovon man abgiefst und dann im luftleeren Raume über calcinirter Potasche weiter abdunstet, worauf sich zuletzt das Ganze in eine unregelmäfsige Krystallmasse verwandelt. An der Luft wird sie feucht und löst sich leicht in Alkohol. Die Auflösung setzt beim Abdampfen in offener Luft lange, gelbe Krystalle von zweifach Schwefellithium ab. Ein wasserfreies Lithiumsulfhydrat wird dadurch erhalten, dass man über kohlensaures Lithion in der Glühhitze Schwefelwasserstoff leitet. Es bildet eine geschmolzene, nach dem Erkalten schwach gelbliche, fast farblose Masse. *Lp.*

Lithiumsulfuret: LS. Berzelius stellte das Monosulfuret durch Glühen von schwefelsaurem Lithion mit Kohlenpulver in einer Porcellanretorte dar; hat man zu viel Kohle angewandt, so entzündet sich die reducirte Masse leicht in Berührung mit der Luft. — Schmilzt man, nach Vauquelin, Lithion mit Schwefel zusammen, so erhält man eine gelbe Verbindung, die von den Säuren mit denselben Erscheinungen zersetzt wird, wie die übrigen Schwefelalkalien. *Lp.*

Lithofellinsäure, Bezoarsäure. Bestandtheil einer orientalischen Bezoarart. 1841 von Göbel entdeckt[1]), von Will und Ettling[2]) und Wöhler[3]) näher untersucht.

Formel: $HO . C_{40} H_{35} O_7$.

Um diese Säure rein darzustellen, werden die daraus bestehenden Concretionen gepulvert und in heifsem Alkohol gelöst. Die von dem geringen, braunen, unlöslichen Rückstand abfiltrirte grünliche Lösung

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXIX, S. 237. — [2]) A. a. O. 242. — [3]) A. a. O. Bd. 41, S. 150. — Ferner Heumann a. a. O. S. 303. Hankel, Annal. der Physik, Bd. LV, S. 481.

setzt die Säure, jedoch nur sehr langsam, in kleinen, allmälig zu Rinden sich vereinigenden Krystallen ab. Diese Rinden werden zerrieben, wiederholt mit wenigem kaltem Alkohol abgespült, in heifsem wieder aufgelöst, die Lösung mit guter Thierkohle behandelt und filtrirt. Die Säure wird dann vollkommen farblos erhalten. Auch kann man sie dadurch reinigen, dass man sie aus ihrer verdünnten Lösung in einem Alkali durch verdünnte Salzsäure fällt, den Niederschlag auswäscht, trocknet und aus Alkohol krystallisiren lässt.

Die Lithofellinsäure bildet farblose, klare, niedrige, sechsseitige Prismen mit gerade angesetzten Endflächen. Die Krystalle sind stets sehr klein, hart, leicht pulverisirbar, in Wasser unlöslich. Sie löst sich in 29 Thle. Alkohol von 20^0, in $6\frac{1}{2}$ Thle. bei Siedhitze auf. Die Lösung geschieht nur sehr langsam und eben so langsam krystallisirt die Säure wieder aus. Die Lösung reagirt sauer. Von Aether braucht sie 444 Thle. bei 20^0, 47 Thle. beim Sieden. Sie schmilzt bei 205^0 und erstarrt, wenn sie nicht darüber erhitzt war, wieder krystallinisch, undurchsichtig. Wurde sie aber nur wenige Grade darüber erhitzt, so erstarrt sie zu einer klaren, glasigen, durchaus amorphen Masse, die durch Reiben stark elektrisch wird. Giefst man Alkohol darauf, so verbreitet sich plötzlich darin mit einer gewissen Regelmäfsigkeit eine grofse Anzahl feiner Sprünge, und lässt man eine selbst ganz dünne Schicht Alkohol darauf liegen, so fängt die Masse bald an, sich in ein Aggregat von regelmäfsigen Krystallen zu verwandeln. Aehnlich wie bei andern Körpern im amorphen Zustand ist der Schmelzpunkt der glasigen, amorphen Säure um 100^0 niedriger, als der der krystallisirten; sie schmilzt zwischen 105^0 und 110^0 zu einer zähen, fadenziehenden Masse. In Alkohol aufgelöst, wird sie wieder krystallisirt erhalten. Erhält man sie längere Zeit bei einer gewissen Temperatur über ihrem Schmelzpunkt flüssig, so erstarrt sie bisweilen bei dieser Temperatur wieder krystallinisch.

Die Lithofellinsäure ist in grofser Menge in concentrirter Essigsäure löslich; beim freiwilligen Verdunsten bleibt sie krystallisirt zurück. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist sie löslich, durch Wasser wird die Lösung milchig.

An der Luft bis zum Schmelzen erhitzt, verflüchtigt sie sich in weifsen Dämpfen von schwachem aromatischen Geruch. Sie verbrennt mit leuchtender, rufsender Flamme. Bei der trockenen Destillation soll sie sich unter Ausscheidung der Elemente von 2 Aeq. Wasser in eine, noch nicht näher beschriebene, liquide Pyrolithofellinsäure verwandeln; mit Salpetersäure soll sie eine gelbe Azolithofellinsäure, $C_{40}H_{28}N_2O_{22}$, bilden. [1])

Die Salze der Lithofellinsäure sind noch wenig untersucht. Aus den kohlensauren Alkalien treibt sie die Kohlensäure aus. In den kaustischen Alkalien, auch in kaustischem und kohlensaurem Ammoniak, ist sie leicht löslich. Aus letzteren Auflösungen bleibt sie beim Verdunsten ammoniakfrei zurück. Diese Lösung fällt nicht die Kalk- und Baryt-Salze. Die gesättigte Lösung in Kali ist nur schwach alkalisch und hinterlässt beim Verdunsten eine klare, amorphe Masse, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. In Kalilauge, sowie in gesättigter Kochsalzlösung, ist dieses Salz unlöslich, wie eine Seife. Säuren bilden in seiner

[1]) Malaguti u. Sarzeau, Comptes rendus, T. XV, p. 518.

Lösung einer weifsen, dicken, wie geronnenen Niederschlag, der aber bald zusammensinkt, pulverig wird und nach dem Trocknen weifs, erdig aussieht. Unter dem Mikroskop sieht man, dass er durchaus nicht krystallinisch ist, sondern aus sehr kleinen, durchsichtigen Kügelchen besteht. Er ist offenbar die amorphe Varietät der Lithofellinsäure, auch schmilzt er schon bei 105°. In den Concretionen ist sie in derselben Form enthalten.

Die Lösung des gesättigten Kalisalzes giebt mit neutralen Blei- und Silber-Salzen weifse Niederschläge, die beim Erhitzen der Flüssigkeit weich, pflasterartig werden. Es sieht fast aus, als ob sich die zweierlei Zustände der Säure in den Salzen erhalten, und demnach zweierlei Salze bilden könnten. So ist das so gebildete Silbersalz beim Auswaschen löslich und scheidet sich beim Abdampfen der Lösung als eine faltige Haut amorph ab, während das aus einer mit salpetersaurem Silberoxyd vermischten Alkohol-Lösung der Säure auf Zusatz von etwas Ammoniak gefällte Salz sich beim Erwärmen oder bei Zumischung von mehr Alkohol zwar ebenfalls wieder auflöst, aber beim Verdunsten in langen, äufserst leichten, am Lichte sich rasch schwärzenden Nadeln krystallisirt. Beide Salze enthalten 25,5 Proc. Silberoxyd. Indessen sind zur Ausmittelung ihrer genauen Zusammensetzung neue Versuche erforderlich. Bis dahin bleibt auch die wahre Aequivalent-Zusammensetzung der Säure noch unsicher, so gut auch die für die krystallisirte Säure gefundenen Zahlen mit der obigen Formel übereinstimmen. Es bleibt ferner noch zu ermitteln übrig, in welcher Beziehung die Lithofellinsäure mit den ihr so ähnlichen Gallenbestandtheilen oder deren Verwandlungsproducten, namentlich der Cholalsäure, steht. Diese Untersuchung ist um so wichtiger, als sie entscheiden wird, ob die aus Lithofellinsäure bestehenden Concretionen sich, wie es am wahrscheinlichsten ist, aus Bestandtheilen der Galle oder ob sie sich unmittelbar aus Bestandtheilen der Nahrung gebildet haben. Die Aehnlichkeit mit den Gallenbestandtheilen zeigt sich auch darin, dass die Lithofellinsäure, gleich der Cholsäure und Cholalsäure, mit Schwefelsäure und Zuckerlösung erwärmt, eine violette Farbe erzeugt (Strecker[1]).

Die aus Lithofellinsäure bestehenden Concretionen oder Bezoare sind schon von Fourcroy und Vauquelin als eine besondere Art erkannt und als die grünen, harzigen Bezoare beschrieben worden. Sie sollen aus Persien stammen und sich dort in dem Magen oder Darmkanal einer Ziegenart finden. Sie sind von sehr ungleicher, aber bisweilen bedeutender Gröfse; man hat sie von der Gröfse eines Hühnereies und selbst auch weit gröfser gefunden[2]). Dieser Umstand scheint zu beweisen, dass sie sich nicht in der Gallenblase von Ziegen gebildet haben können.

Die Lithofellinsäure-Bezoare haben eine eiförmige Gestalt, eine bräunlichgrüne Farbe, eine glatte, wachsglänzende Oberfläche und bestehen aus einer grofsen Anzahl dünner, leicht von einander ablösbarer, spröder Schichten, gewöhnlich von abwechselnd dunklerer und hellerer Farbe, ohne alles krystallinische Gefüge. Sie enthalten stets einen Kern, um welchen die allmälige Ablagerung der Lithofellinsäureschichten stattfand. Dieser Kern besteht in einigen Fällen aus unbe-

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXVII, S. 53.

[2]) Taylor, Philos. Magaz., Vol. XXVIII, p. 192.

stimmter organischer Materie mit kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk nebst Spuren von Eisenoxyd, in anderen aus einer lose inliegenden, schwarzen Frucht, wahrscheinlich dem Samen einer Leguminose. — Durch ihre leichte Schmelzbarkeit und Löslichkeit in Alkohol sind die Lithofellin-Bezoare von der anderen Art der orientalischen Bezoare, die aus Ellagsäure bestehen [1]), leicht zu unterscheiden. *Wr.*

Litmussäure, ein von Kane so benannter, später von ihm für ein Gemenge von Azolitmin und Spaniolitmin erkannter Bestandtheil des Lackmus (s. d. S. 754).

Litmylinsäure, syn. mit Erythrolitmin, s. d. unter Lackmus, S. 755.

Lizarinsäure, syn. mit Alizarin, s. d. Suppl. und Krapp, Bd. IV. S. 593.

Lobeliin. Diesem Stoffe soll das Kraut von *Lobelia inflata* seine Wirksamkeit verdanken. Es ist indess wahrscheinlich noch nicht rein dargestellt. Nach Colhoun erhält man es durch Ausziehen des Krauts mit Wasser, welches etwas Salzsäure enthält, Vermischen des concentrirten Auszuges mit Alkohol, welcher Erdsalze niederschlägt, und Abdampfen. Es hat einen stark reizenden Geschmack, löst sich leicht in Alkohol, aber kaum in Aether. Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Weinsteinsäure soll es zerfliefsliche, aber krystallisirbare Verbindungen geben. Reinsch zieht das Kraut mit Alkohol aus, behandelt den Extract mit Aether und nimmt den Rückstand wieder in Alkohol von 90 Proc. auf. Diese Lösung wird abgedampft und das Zurückbleibende mit Wasser behandelt. Man bekommt eine sauer reagirende, bräunliche, schwach bitter, hinterher sehr kratzend schmeckende Flüssigkeit, nach deren Verdunsten das Lobeliin als glänzende, gelbliche, hygroskopische Substanz zurückbleibt. Im Platinlöffel erhitzt, bläht es sich unter Entwickelung eigenthümlich riechender Dämpfe auf und verbrennt dann mit heller Flamme. *Wp.*

Löffelkrautöl, *Ol. Cochleariae.* Das Kraut von *Cochlearia officinalis* enthält ein scharf riechendes schwefelhaltiges Oel, welches bei der Destillation mit Wasser leicht mit übergeht. Es ist gelb, schwerer als Wasser, leicht auflöslich in Spiritus. Diese Lösung ist als *Spiritus Cochleariae* officinell, und wird bereitet, indem man Spiritus über zerstofsenes Löffelkraut abzieht. Das Oel scheint identisch oder doch sehr nahe verwandt dem Knoblauchöl zu seyn; es siedet nach E. Simon [2]) bei 156—159°, ist aber nicht näher untersucht. Pless [3]) hat aus den Samen von *Cochlearia Draba* ein ähnliches oder identisches schwefelhaltiges Oel dargestellt. *V.*

Löffelkrautkampher, *Cochlearin.* Zuerst von Josse beobachtet, später von Maurach beschrieben. Josse hatte eine krystallinische Substanz in dem über das Kraut von *Cochlearia officinalis* abdestillirten Wasser gefunden. Maurach [4]) erhielt sie als kleine perlmutterähnlich glänzende Blätter oder nadelförmige Krystalle aus Löffelkrautspiritus, der mehrere Jahre gestanden hatte. Sie besitzen einen schwachen Geruch, aber scharfen, aromatischen Geschmack, ein specif.

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LV, S. 129. — [2]) Annal. der Phys. Bd. L, S. 377. — [3]) Annal. der Chem. Bd. LVIII, S. 40. — [4]) Rep. f. d. Pharm. Bd. XCIX, S. 128.

Gew. von 1,248, schmelzen bei 45°, sublimiren unverändert, haben eine der Formel $C_6H_7O_2$ entsprechende Zusammensetzung, lösen sich wenig in Wasser, aber leicht in kohlensaurem Kali enthaltenden, auch in Alkohol und in Aether. *V.*

Lösen s. **Auflösen**.

Loth s. **Löthen** u. **Gewicht**.

Löthen, *souder*, *soudure*. Unter diesem Ausdruck versteht man die Operation, wodurch man die Vereinigung zweier Metallstücke durch ein drittes dazwischen eingeschmolzenes bewirkt, und welcher offenbar die Bildung einer, wenn auch nur auf die Oberfläche sich erstreckenden Legirung zum Grunde liegt. Das innige Anhaften des geschmolzenen Metalles hängt nur davon ab, dass es mit der Oberfläche der zu löthenden Stücke sich während des flüssigen Zustandes legirt, sich theilweise in ihre Oberfläche hineinzieht.

Aufser der Fähigkeit, die also das als Löthmittel gebrauchte Metall besitzen muss, mit den zu löthenden Metallen eine Legirung bilden zu können, kommen aber rücksichtlich der Wahl und der Art der Anwendung noch mancherlei andere Anforderungen in Betracht. Was die Wahl des Löthmittels selbst betrifft, so kann man erstens immer nur ein solches anwenden, welches einen niedrigeren Schmelzpunkt als die zu löthenden Metalle besitzt, es sey denn, dass man vermittelst der Spitze der Flamme des Knallgasgebläses die Ränder der Metallstücke selbst schmilzt und zusammenfügt, wo dann eigentlich kein Löthen im gewöhnlichen Sinne stattfindet. Ueber diese namentlich bei Bleiplatten übliche Manipulation s. d. Art. Löthrohrgebläse. Man kann eine leicht herzustellende aber weniger dauerhafte, gewaltsamen Einwirkungen weniger widerstehende Löthung mit den leichtflüssigsten Metallen oder Metalllegirungen erzielen, und es sind diese nicht allein bei Blei und Zinn, sondern auch bei Messing, Kupfer, Eisen, Silber u. s. w. anwendbar.

Man bedient sich zu diesem Zwecke der Legirungen aus Zinn und Blei am häufigsten und nennt sie Weich- oder Schnellloth. Zu weichen Löthungen, *soudure tendre*, *soft soldering*, verwendet man bisweilen reines Zinn, jedoch nicht gern, weil es nicht sehr dünnflüssig wird, daher nicht gut ausläuft, sich weniger leicht auf den ganzen zu verbindenden Oberflächen verbreitet, und aufserdem sehr rasch erstarrt, daher oft nicht fest verbindet. Die Zinngiefser aber pflegen es bei aus reinem Zinn gefertigten Gegenständen anzuwenden, um das möglicherweise nachtheilige Blei zu vermeiden.

Das gewöhnliche Weich- oder Schnellloth besteht aus Gemischen von Zinn und Blei, es wird auch Zinnloth genannt, und scheint sich von allen versuchten Weichlothen für fast alle Metalle am besten zu eignen. Nur auf Gufseisen haftet es schlecht, dies ist aber überhaupt durch Weichloth nur schlecht und wenig dauerhaft zu vereinigen. Das sogenannte schwache Schnellloth besteht aus 2 Thln. Zinn und 1 Thl. Blei, schmilzt bei 171°, und ist leichtflüssiger als das starke aus 1 Thl. Zinn und 2 Thln. Blei bestehende, dessen Schmelzpunkt bei $252\frac{1}{2}$° liegt. Das am leichtesten fliefsende sogenannte Sicker- oder Sicherloth enthält 63 Thle. Zinn und 37 Thle. Blei. Seinen Namen hat es von der früher üblichen Bereitungsweise erhalten. Man schmolz nämlich eine gröfsere Menge von gleichen Theilen Blei und Zinn zu-

sammen (der Schmelzpunkt dieser Mischung liegt bei 188⁰), liefs langsam erkalten und kehrte das Gefäfs um, nachdem man ein Loch in die völlig erstarrte Decke gestofsen, ehe alles Metall fest geworden war. Der richtige Zeitpunkt ist nicht schwer zu treffen. Es krystallisirt dabei eine bleireichere Verbindung, und die zinnreichere, noch nicht erstarrt, fliefst oder sickert zwischen der körnigen Masse heraus. Letztere schmilzt bei 186⁰ und kann eben so gut durch Zusammenschmelzen abgewogener Mengen bereitet werden. Die Metallarbeiter pflegen übrigens selten die verschiedenen Weichlothe durch Zusammenschmelzen abgewogener Mengen von reinem Zinn und Blei zu bereiten, sondern sie werfen in einem erhitzten eisernen Löffel dem Gutdünken nach Mengen von Blei und bleihaltigem Zinn, streichen die Asche, die sich bildenden Oxyde, ab und giefsen eine Probe auf eine kalte Fläche, so dass sie rasch erstarrt. Zeigt die Oberfläche glänzende runde Flecken, sogenannte Blumen, welche durch die Krystallisation eines Theiles der Legirung erzeugt werden, so hält man das Loth für den Zweck geeignet. Der Grund muss eine mattweifse Farbe besitzen, so dass die glänzenden Blumen recht auffallend sind. Sind diese Kennzeichen nicht oder nur undeutlich vorhanden, so fügt man noch Zinn hinzu. Werden dagegen blasenförmige Erhöhungen sichtbar, so fehlt es an Blei.

Sehr leichtflüssiges, aber sehr sprödes Weichloth erhält man, wenn dem gewöhnlichen Zinnloth $1/8$ bis $1/2$ seines Gewichtes an Wismuth zugesetzt wird. Erstere Mischung schmilzt bei 160⁰, letztere bei 124⁰. Dasselbe ist besonders für bleihaltige feine Zinnwaaren anwendbar und im Gebrauch.

Das Schmelzen der Weichlothe und ihre Verbindung mit den zu löthenden Metallen pflegt man meistens durch den Löthkolben zu bewerkstelligen. Derselbe besteht in der Regel aus einem prismatischen, gröfseren oder kleineren Stück Kupfer, an einem Eisenstabe befestigt, dessen anderes Ende mit einer hölzernen Handhabe versehen ist. Man legt das Kupferstück zwischen Kohlen, lässt es hinreichend heifs werden, jedoch nicht zum Glühen kommen, da es sich sonst mit einer dicken Oxydschicht überdeckt, die man mindestens an dem zum Schmelzen des Lothes bestimmten vorderen zugeschärften Theile jederzeit vollständig entfernen muss, weil das Oxyd einerseits zu schlecht die Wärme leitet und daher das Schmelzen des mit dem erhitzten Löthkolben berührten Lothes hindert, andrerseits nicht von dem Lothe benetzt wird, sich damit nicht legiren kann und nicht gestattet, dasselbe nach Bedürfniss auszustreichen. Hat sich diese scharfe Seite des Löthkolbens stark oxydirt, so reinigt man sie zuerst mit einer alten Feile, streicht dann über ein Stück sublimirten Salmiak, der es vollkommen von Oxyd befreit, und sogleich über ein Stück des Lothes, um die Stelle damit zu überziehen und gegen neue Oxydation zu schützen. Man nennt dies das Verzinnen, darauf fährt man mit dem Löthkolben auf dem zwischen die zu löthenden Metallflächen gebrachten Lothe und auf jenen selbst so lange hin und her, bis das Loth völlig geschmolzen ist, und drückt mit einem kalten Stift oder einer Zange u. s. w. die einzelnen Theile gegen einander, bis man sieht, dass das Loth wieder völlig erstarrt und einigermaafsen abgekühlt ist. Sowie aber das Loth nur an dem oxydfreien Löthkolben haftet, so verbindet es sich auch nur mit den vollkommen oxydfreien metallischen Flächen. Man muss diese daher nicht allein vorher vollkommen reinigen, sondern

auch verhindern, dass sie sich nicht oxydiren, wenn sie erwärmt werden, ehe das Loth geschmolzen ist und sich damit vereinigt hat. Am besten ist es, jede der Flächen vorher mit Loth zu überziehen. Man fährt zu diesem Endzweck mit dem verzinnten Löthkolben über den Rand eines Stückes der zum Löthen dienenden Legirung, wobei ein Tropfen desselben an dem Löthkolben haften bleibt, und streicht diesen so dünn als möglich auf der Metallfläche aus; diese kann man mit sehr wenig Salmiak bestreut oder am besten mit einer in der Wärme völlig mit Zink gesättigten Lösung dieses Metalls in starker Salzsäure dünn bestrichen haben. Durch dieses letztere Verfahren ist man sicher, dass die Metallflächen vollkommen oxydfrei bleiben und sich überall mit dem Loth legiren. Bisweilen versetzt man auch noch die Zinklösung mit ebensoviel Salmiak als man Zink angewandt hat. Früher bestreute man die zu löthenden Metallflächen immer mit etwas gepulvertem Colophonium, welches zuerst beim Erhitzen schmilzt und das Metall, indem es gewissermaafsen einen Firniss darauf bildet, vor dem Anlaufen durch die Einwirkung der Luft in der Hitze schützt. Wo nicht besondere Gründe die Anwendung des obengenannten Löthwassers bedenklich erscheinen lassen, wie z. B. bei dem Verlöthen der Blechbüchsen, in denen man Speisen nach der Appert'schen Methode aufbewahren will, wegen seiner schädlichen brechenerregenden Eigenschaften, da ist dieses weit sicherer in seinem Erfolg und bequemer. Auch wenn Messing so gelöthet werden soll, dass man auf der Aufsenseite die Löthung nicht bemerkt, ist das Löthwasser schwieriger zu gebrauchen, da es leicht etwas weiter fliefst und das Loth dann folgend das Messing tief durchdringt und weifs macht.

Wenn man sehr kleine Stellen an Arbeiten von solcher Form zu löthen hat, dass man mit den grofsen Löthkolben nicht an die betreffenden Stellen gelangen kann (zu kleine Löthkolben sind nicht anwendbar, weil sie zu rasch ihre Hitze verlieren), so steckt man in ein Loch am Löthkolben kupferne Stifte von der erforderlichen Form und Gröfse. Zu diesem Zweck eignen sich auch eiserne Löthkolben. Uebrigens sind sie viel unzweckmäfsiger, wenn sie auch, seit das Löthwasser allgemein gebräuchlich geworden, öfters empfohlen werden. Denn einerseits sind sie schlechtere Wärmeleiter, andererseits oxydiren sie sich zu leicht und tief und sind deshalb schwer zu reinigen. Wo es sich darum handelt, die schwerer schmelzbaren Metalle dauerhaft mit einander zu verbinden, wendet man andere, selbst schwerer schmelzbare, aber auch dehnbarere und zähere Legirungen oder Metalle als Löthmittel an. Die harten Löthungen (*soudure fort ou brasure*, *hard soldering or brazing*) können aber deshalb auch nicht durch blofses Auflegen eines Löthkolbens geschmolzen werden, sondern müssen entweder durch die Löthrohrflamme oder, namentlich wo die Gröfse der zu vereinigenden Metallstücke eine zu starke Ableitung der Wärme bewirkt, und sie daher selbst durch die Löthrohrflamme nicht genügend erhitzt werden können, durch Einlegen zwischen Kohlen in Fluss gebracht und mit den Metallflächen verbunden werden.

Hierbei ist es nun noch viel nöthiger, die Metallflächen und das Loth selbst vor Oxydation zu schützen, die jedes Legiren verhindern würde. Man streut daher gewöhnlich Boraxpulver, bisweilen, wenn eine sehr hohe Temperatur gegeben werden muss, Glaspulver, oft mit getrocknetem Borax gemischt, auf die zu löthenden Stellen. Diese Sub-

stanzen schmelzen nicht allein und überziehen die erhitzten zur Löthung bestimmten Theile mit einer schützenden Decke, sondern haben auch die Eigenschaft, die etwa bereits vorhandenen Oxydtheile aufzulösen, also die Metallflächen stets völlig rein zu erhalten.

Auf diese Weise kann man Schmiedeeisen mit Gusseisen löthen, es geschieht aber der Sprödigkeit und Schwerschmelzbarkeit halber selten. Oefter wendet man reines Kupfer, noch gewöhnlicher aber Messing zu diesem Zweck an. Am allerhäufigsten findet sowohl für Eisen, besonders aber für Kupfer und Messing das sogenannte Schlagloth Anwendung. Dieses ist mit Zink zusammengeschmolzenes und dadurch leichter schmelzbares Messing. Je mehr Zink zugesetzt wird, desto niedriger liegt der Schmelzpunkt der Legirung, aber sie ist auch desto spröder und weniger zäh und hämmerbar, und besitzt eine um so weniger schöne Farbe. Das Gemisch aus gleichen Theilen Messing und Zink wird bisweilen auch Schnellloth genannt. Für Messing setzt man das Schlagloth gewöhnlich aus 2—3 Thln. Messingblech und 1 Thl. Zink, für Kupfer und Eisen aus 7 Thln. Messingblech und 1 Thl. Zink zusammen. Letzteres würde für Messing zu schwer schmelzbar seyn. Man schmilzt Zink und Messing jedes für sich in einem Tiegel und gieſst das Zink rasch in das abgeschäumte Messing unter fleiſsigem Umrühren. Durch Ausgieſsen über einen Besen, den man in Wasser hält, körnt man die Legirung.

Auch bereitet man der Farbe wegen bisweilen das Hartloth mit einem Zusatz von Zinn. Gewöhnliche Mischungsverhältnisse sind 18 Thle. Messing, 3 Thle. Zink, 2 Thle. Zinn, oder 12 Thle. Messing, 4 Thle. Zink, 3 Thle. Zinn, oder 16 Thle. Zink, 16 Thle. Kupfer, 1 Thl. Zinn.

Neusilber löthet man ähnlich wie das Messing mit einer zinkreicheren Neusilberlegirung.

Mit Silber, dem viel Kupfer zugesetzt wird, lässt sich vortrefflich löthen und solche Legirungen werden ihrer groſsen Dehnbarkeit halber, wodurch die Gefahr beim Hämmern zu brechen gänzlich vermieden wird, oft selbst bei feineren Messingarbeiten auf Kupfer, Eisen und Stahl angewendet. Für Messing kann man die stark kupferhaltigen Scheidemünzen, für Eisen die 12löthige Legirung benutzen. Setzt man Messing zu Silber, so wird die Legirung noch leichtflüssiger, aber auch etwas spröder.

Das harte Silberschlagloth für silberne Gefäſse u. s. w. pflegt man aus 4 Thln. feinem Silber und 3 Thln. Messing, auch wohl aus doppelt so viel Feinsilber als Messing darzustellen. Das leichter flüssige aber, dessen man bedarf, um auf bereits gelötheten Gegenständen andere Theile festzulöthen, aus 7 Thln. 12löthigen Silbers und 1 Thl. Zink oder 16 Thln. 12löthiges Silber und 3 Thln. Zink.

Da das Gold um so leichter flüssig, je stärker es legirt ist, so muss hierauf bei dem Löthen desselben Rücksicht genommen werden. Waaren, die aus 14karätigem Golde gefertigt oder noch goldreicher sind, können mit einem Loth, aus 16 Thln. feinem Gold, 9 Thln. feinem Silber und 8 Thln. Kupfer bestehend, gelöthet werden. Für Goldarbeiten, die emaillirt werden sollen und oft aus 20karätiger Mischung oder noch reinerem Golde bestehen, kann man, um sicher zu seyn, dass die Löthung bei der starken Hitze, welche das Einbrennen des Emails erfordert, nicht leide, mit noch schwerer schmelzbarer Legirung aus 4 Thln. Feingold und 1 Thl. Silber oder aus 16 Thln. 18karätigem Gold und 3 Thln.

Feinsilber und 1 Thl. Kupfer bestehend, löthen. Ein leichtflüssiges Goldloth erhält man aus 10 Thln. 14karätigem Gold, 5 Thln. feinem Silber und 1 Thl. Zink. Es hat die Farbe des mit Silber legirten gelben Goldes, kann jedoch nur angewendet werden, wenn die fertigen Waaren nicht gefärbt werden, weil es durch die Farbe schwarz wird.

Platin löthet man mit feinem Gold, am besten unter Anwendung des Knallgasgebläses. Bei kleinen Gegenständen gelingt es aber auch, auf der Kohle das Gold mit dem Löthrohr in hinreichend dünnen Fluss zu bringen, wobei man nicht Gefahr läuft, das Platin selbst zu schmelzen, was bei sehr dünnem Platin sich mit dem Knallgasgebläse leicht ereignet. *V.*

Löthrohr, Löthrohrblasen. Zum **Löthen** — d. h. zum Befestigen von Metallstücken an einander mittelst einer in Fluss gebrachten und darauf erstarrten Metall-Legirung, das **Loth**, welche leichter schmelzbar als jene Metallstücke ist — haben sich die Metallarbeiter verschiedener Länder schon seit Jahrhunderten eines einfachen Instrumentes, des **Löthrohrs**, bedient, welches den Zweck hat, das Loth durch verstärkte Hitze schnell in Fluss zu bringen. Das einfachste und älteste Löthrohr ist ein hohles konisches Metallrohr, welches an seinem dünneren Ende rechtwinklig (ohne scharfe Ecke) gebogen ist. Beim Gebrauche wird das stärkere Ende desselben in den Mund genommen und ein Luftstrom eingeblasen, welcher, zur Spitzen-Oeffnung ausströmend, ganz wie der Wind eines Gebläses benutzt wird. Das Löthrohr kann also als eine durch den Mund gespeiste Gebläse-Vorrichtung im Kleinen betrachtet werden, und seine erhitzende Wirkung beruht auf ganz ähnlichen Principien, wie die eines gewöhnlichen Gebläses. In dieser rohesten Anwendung und Gestalt war das Löthrohr von keiner Wichtigkeit für die Wissenschaft. Diese erhielt es erst, als es dem Beobachtungsgeiste und Fleifse verschiedener Männer gelang, es zu einem für den Chemiker und Mineralogen, sowie für den Berg- und Hüttenmann überaus nützlichen Instrumente zu erheben. Wie dies nach und nach geschah, wird die folgende geschichtliche Skizze darthun.

So viel sich hat ermitteln lassen, ist **Anton Swab**, ein schwedischer Bergrath, welcher in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts lebte, der Erste gewesen, welcher Versuche angestellt hat, das Löthrohr zur chemischen Untersuchung von Erzen und Mineralien anzuwenden. Demnächst war es der schwedische Mineralog **Cronstedt**, der sich des Löthrohrs, besonders in Bezug auf das von ihm (1758) aufgestellte chemische Mineralsystem, zur Erkennung und Unterscheidung von Mineralien bediente. **Engeström**, welcher im Jahre 1765 dieses System ins Englische übersetzte, fügte eine Beschreibung von der **Cronstedt**'schen Anwendung des Löthrohrs bei[1]). Im Jahre 1773 wurde diese Beschreibung ins Schwedische, und bald darauf in mehrere andere europäische Sprachen übertragen. So wenig vollkommen die damalige Anwendung des Löthrohrs auch war, erregte sie doch bereits durch ihre schnell und sicher zu erzielenden Resultate, grofse Aufmerksamkeit. Nichts desto weniger machte die neue Kunst, welche, so leicht sie schien,

[1]) An Essay towards a system of Mineralogy, by **Cronstedt**, translated from the Swedish by von **Engeström**, revised and corrected by Mendes a Costa. Lond. 1770.

eine anhaltende Uebung voraussetzte, anfangs nur geringe Fortschritte. Eine erhebliche Erweiterung erhielt dieselbe durch die Bestrebungen Bergmann's, der sich des Löthrohrs zu qualitativen Untersuchungen im ganzen Gebiete der anorganischen Chemie bediente, und darthat, wie man mit Hülfe desselben sehr kleine Quantitäten von Mineralstoffen erkennen könne, deren Entdeckung auf anderem Wege weit schwieriger zu bewerkstelligen seyn würde. Bergmann veröffentlichte seine Erfahrungen in einer Schrift, welche 1779 zu Wien in lateinischer Sprache gedruckt[1]), und 1781 von Hjelm ins Schwedische übertragen wurde. Nach dem bald darauf erfolgten Tode Bergmann's († 1784) war es Gahn, welcher auf dem von Letzterem eingeschlagenen Wege weiter vordrang. Er erwarb sich durch anhaltenden Eifer eine grofse Fertigkeit in der Anwendung des Löthrohrs, ohne jedoch jemals etwas von seinen reichen Erfahrungen aufzuzeichnen, die grofsentheils verloren gegangen seyn würden, wenn dies nicht durch eine humane Bereitwilligkeit, seine Kunst jedem Lernbegierigen mitzutheilen, verhindert worden wäre. Hierdurch wurde der junge Berzelius, den sich Gahn vorzugsweise als einen Schüler seiner Kunst ausersah, in den Stand gesetzt, sich jene Erfahrungen zu eigen zu machen, und auf diesem Grunde weiter zu bauen. Gahn hatte einen richtigen Blick gehabt. Einen zu diesem Fortbau Geeigneteren als Berzelius hätte er wohl kaum finden können. Durch Letzteren wurde die Anwendung des Löthrohrs nicht allein in hohem Grade vervollkommnet und erweitert, sondern zugleich durch seine Lehren und Schriften in so weitem Umfange verbreitet, dass sie gegenwärtig ein wesentlicher Theil der Kenntnisse jedes Chemikers und Mineralogen geworden ist. Im Jahre 1821 gab Berzelius seine vortreffliche »Anwendung des Löthrohrs in der Chemie und Mineralogie« heraus, von welcher seitdem mehrere Auflagen erschienen sind.

Alle Bestrebungen der sich des Löthrohrs zu chemischen Untersuchungen bedienenden Forscher waren bis dahin darauf gerichtet gewesen, mit Hülfe dieses Instrumentes qualitative Analysen anzustellen. Harkort dagegen wurde, indem er den fruchtbringenden Gedanken fasste, das Löthrohr auch zu quantitativen Analysen zu benutzen, der Begründer eines neuen Zweiges der Löthrohr-Technik, der quantitativen Löthrohr-Probirkunst. Im Jahre 1827 erschien von ihm, als Resultat seiner in Freiburg angestellten Untersuchungen, das erste Heft seiner »Probirkunst mit dem Löthrohre,« die Silberprobe enthaltend. An der Herausgabe eines zweiten Heftes, welches die Blei-, Kupfer- und Zinnprobe enthalten sollte, wurde er durch einen Ruf nach Mexico (woselbst er nach einigen Jahren starb) verhindert. Plattner, die Wichtigkeit dieser Erweiterung der Probirkunst erkennend, beschäftigte sich während einer langen Reihe von Jahren mit der praktischen Ausbildung von Harkort's Idee. Seiner Ausdauer und Geschicklichkeit ist es gelungen, die quantitative Löthrohr-Probirkunst zu einer Vollkommenheit zu bringen, welche man früher nicht für möglich gehalten hatte. Plattner hat die Resultate seiner Forschungen, sowohl in Betreff der qualitativen als quantitativen Löthrohrproben, in seinem

[1]) T. Bergman comment. de tubo ferruminatorio ejusdemque usu in explorandis corporibus, praesertim mineralibus. Vindobonae 1779.

Werke »die Probirkunst mit dem Löthrohre« niedergelegt, von welchem 1835 die erste und 1847 die zweite Auflage erschien.

Die qualitative und quantitative Löthrohr-Probirkunst, auf der Stufe der Ausbildung, welche sie durch Berzelius und Plattner erreicht hat, ist eine so umfangreiche Doctrin, dass wir uns hier nicht gestatten können, eine nur einigermaafsen ausführliche Darstellung derselben zu geben. Wir müssen uns vielmehr auf die Principien und auf einige der wichtigsten Details beschränken, wobei vorzugsweise auf die qualitative Löthrohr-Probirkunst Rücksicht genommen werden wird, da die quantitative — welche dem Dokimasten von grofser Wichtigkeit ist — dem Chemiker im Allgemeinen ferner liegt.

I. Die Löthrohrflamme.

Die Löthrohrflamme wird hervorgebracht, indem man mittelst des Löthrohrs, unter Beobachtung gewisser Regeln, einen Luftstrom durch die Flamme einer Kerze oder Lampe bläst. Am besten eignet sich hierzu die Flamme einer Oellampe mit breitem, nicht zu dünnem Dochte und von einer Einrichtung, wie sie weiter unten angegeben werden wird. Die Haupterfordernisse zur Hervorbringung einer guten Löthrohrflamme bestehen 1) in der Stätigkeit und hinreichenden Dauer des Luftstromes, und 2) in der richtigen Anbringung und Direction desselben. Was den ersten Punkt betrifft, so wird davon später, bei der Beschreibung des Löthrohrs, die Rede seyn. In Betreff des zweiten Punktes hat man es in seiner Gewalt, die chemische Einwirkung der Flamme auf den dadurch erhitzten Körper entweder in einer oxydirenden oder in einer reducirenden bestehen zu lassen.

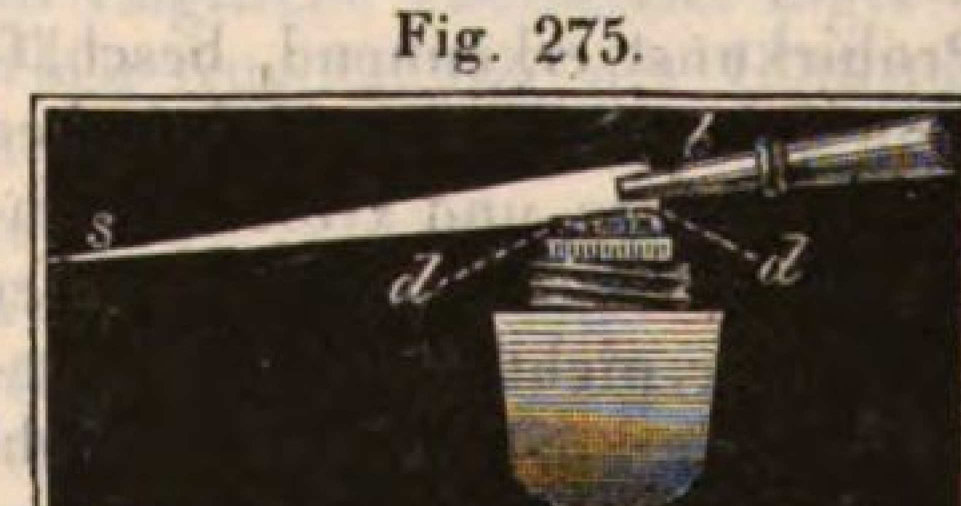
Die oxydirende und die reducirende Flamme bilden die Haupt-Agentien der gesammten Löthrohr-Probirkunst. Wer diese Flammen in richtiger Art und erforderlicher Dauer hervorzubringen versteht, hat eine der schwierigsten Stellen dieser Kunst überschritten.

Fig. 274.



Eine reducirende Flamme wird auf folgende Weise hervorgebracht. Man hält die Spitze *b* des Löthrohrs — dessen übrige Theile hier aus der Zeichnung weggelassen sind — parallel mit dem etwas schief abgeschnittenen Dochte *dd*, und zwar so, dass jene Spitze die eine schmale Seite der Flamme kaum berührt. Der Erfolg hiervon wird eine gelbe, leuchtende Flamme seyn, ungefähr von der Gestalt, wie sie Fig. 274 angiebt.

Fig. 275.



Eine oxydirende Flamme, Fig. 275, erhält man, wenn man die Löthrohrspitze *b* etwa bis zu einem Drittel der Dochtbreite *d d* in die Flamme eintaucht. Zugleich ist es gut, etwas stärker zu blasen als bei Erzeugung der Reductionsflamme. Die Oxydationsflamme ist eine blaue, schwach leuchtende Flamme.

Die gelbe Farbe und das Leuchten der Reductionsflamme rühren von feinen Kohlenstoffpartikeln her, welche unverbrannt, aber glühend, in den verbrennenden Gasen schweben, bis sie an der Peripherie des

leuchtenden Flammenkegels zur Verbrennung gelangen. In der Oxydationsflamme, welche sich uns mit der blauen Farbe des verbrennenden Kohlenoxydgases darstellt, fehlen diese Kohlenpartikel.

Der Grund der Entstehung dieser verschiedenen Flammen ist nicht schwer zu finden. Bei der Reductionsflamme treibt der — überdies schwächere — Luftstrom die ganze Flamme vor sich her, ohne dass eine vollständige Mengung der Flammengase mit der einströmenden Luft erreicht wird; während bei der Oxydationsflamme ein stärkerer Luftstrom sich unmittelbar in die Flamme ergiefst, sich also vollständiger mit den Flammengasen mengt. In letzterem Falle muss daher eine weit vollständigere Verbrennung entstehen als in ersterem.

Bringt man ein Stückchen eines oxydationsfähigen Körpers dicht vor die Spitze der Oxydationsflamme, so wird ihn diese erhitzen, während die umgebende atmosphärische Luft oxydirend auf ihn einwirkt. Bedient man sich hierbei eines stark gepressten Luftstromes, so wird ein Theil unverbrannter Luft durch die Spitze der Flamme entweichen und die oxydirende Wirkung erhöhen. Aufser zum Oxydiren wendet man die Oxydationsflamme, wegen ihrer gröfseren Wärme-Intensität, auch blofs zum Erhitzen von Körpern an, um dadurch Aufschlüsse über ihre Schmelzbarkeit zu erhalten. Solchenfalls ist zu beachten, dass die Spitze *s* der heifseste Theil der Flamme ist.

Die Reductionsflamme äufsert am besten ihre reducirende Wirkung, wenn der betreffende Körper so weit in dieselbe hineingehalten wird, dass man ihn mit der Flamme möglichst umhüllt, also von der Einwirkung der atmosphärischen Luft abschliefst. Zu weit in die Flamme darf man jedoch den Körper nicht bringen, indem er sich solchenfalls leicht mit Rufs bedeckt, was seine Erhitzung beeinträchtigt, und zuweilen noch mit anderen Nachtheilen verbunden ist.

II. Die zu Löthrohrproben erforderlichen Gegenstände.

Aus dem oben angegebenen Grunde beschränken wir uns auf die qualitative Löthrohrprobe, und führen auch von den hierzu nöthigen Gegenständen nur die wichtigsten an.

A. Das Löthrohr in seiner jetzt gebräuchlichsten Einrichtung ist von einer Gestalt, wie umstehende Fig. 276 etwa in der Hälfte natürlicher Gröfse angiebt. Man pflegt es von Messing, Argentan oder Silber anzufertigen, mit Ausnahme des Mundstückes *C*, welches von Horn ist. Dieses Mundstück fehlt an manchen Löthröhren, welche dann bei *B* eine silberne Einfassung zu haben pflegen. *A* ist der Windkasten, in welchem sich von *B* aus, durch das Windrohr *A B*, eingeblasene Luft ansammelt, um durch das Seitenrohr *a* und die daran befindliche Spitze *b* auszuströmen. Das Windrohr *AB*, der Windkasten *A*, das Seitenrohr *a* und die Löthrohrspitze *b* sind einzelne Stücke, welche an einander gesteckt und durch Friction zusammengehalten werden. Die Löthrohrspitze besteht am zweckmäfsigsten aus Platin, und ist von einer Einrichtung, wie *b* in einer Durchschnitts-Zeichnung im vergröfserten Maafsstabe zeigt. Das Mundstück *C*, ganz von der Gestalt eines gewöhnlichen Trompetenmundstücks, wird beim Blasen gegen die Lippen gepresst. Fehlt dasselbe, so müssen die Lippen das Windrohr bei *B* umschliefsen. Ersteres ist aber bei weitem weniger anstrengend als letzteres, wodurch man, bei Anwendung eines Mundstückes *C* und bei gehöriger Uebung, im Stande ist, 5 — 10 Minuten anhaltend zu

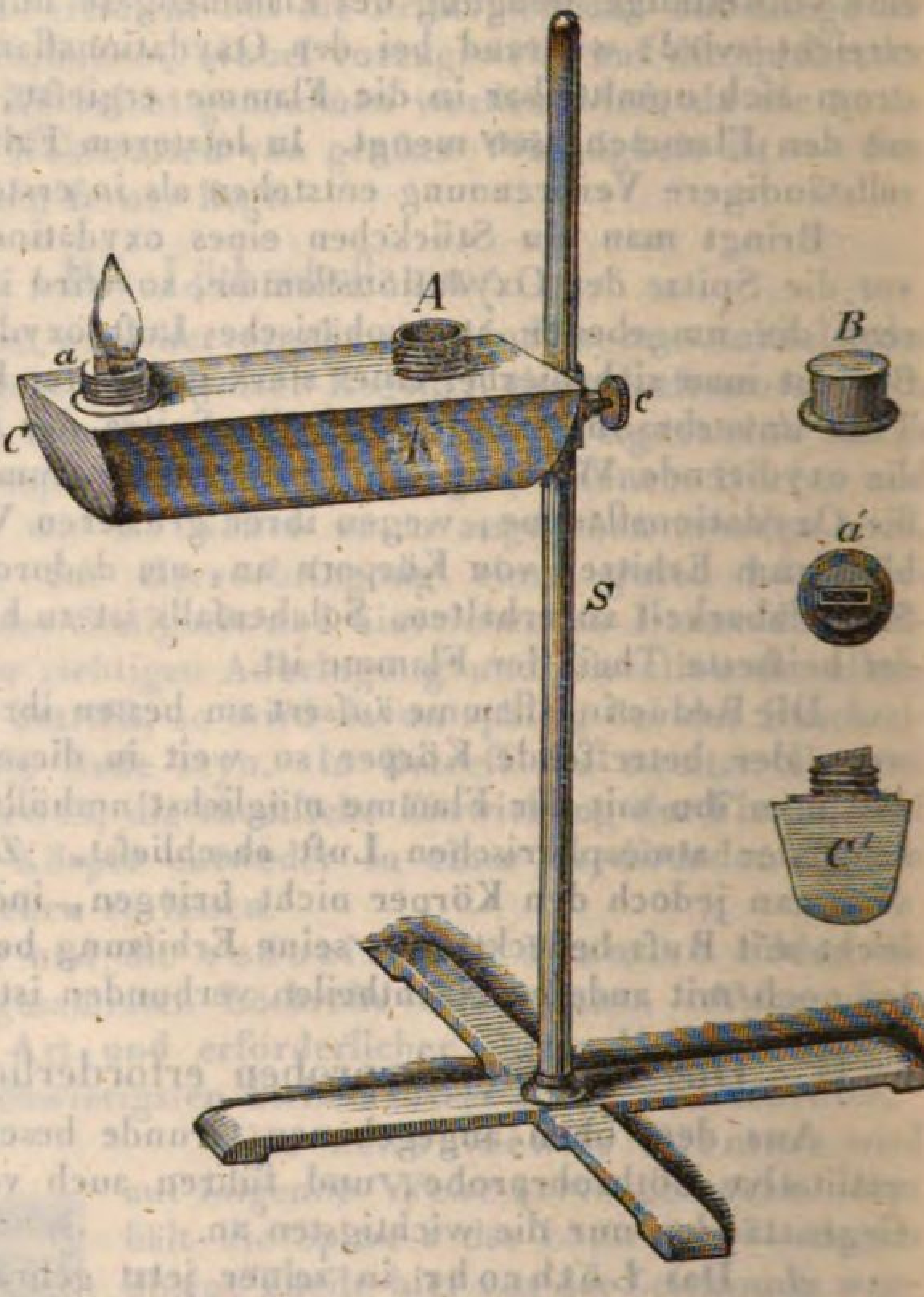
blasen. Während dieses anhaltenden Blasens holt man durch die Nase Athem, bedient sich des Gaumens wie eines Ventils, und presst die Luft durch die angespannten Backenmuskeln aus.

B. Die Löthrohrlampe. Ihre Einrichtung geht aus beistehender Fig. 277 (ungefähr ein Drittel natürlicher Gröfse) hervor. Der

Fig. 276.



Fig. 277.



aus verzinntem Eisenblech oder Messing gefertigte, auswendig schwarz lackirte Lampenkasten *K*, welcher an dem senkrechten Stabe *S*, nach Lösung der Schraube *c*, auf und nieder bewegt werden kann, wird durch die — mittelst einer Schraubenkapsel *B* verschliefsbare — Oeffnung *A* mit Oel gefüllt. *a* ist die Dille mit dem Docht. Rings um die Dille und Brennöffnung läuft, wie um *A*, ein Schraubenrand, auf welchen man zum Auslöschen der Flamme und zum sichern Verschluss des Oels eine zweite Schraubenkapsel *B* aufschraubt. Die nähere Einrichtung der Brennöffnung und Dille ersieht man aus dem Grundrisse *a′* und aus der vorderen Ansicht *C′* (von *C* in der Hauptfigur gesehen). Der Lampenkasten *K* wird beim Gebrauche der Lampe in einer Höhe festgeschraubt, welche dem das Löthrohr haltenden und auf den Tisch gestützten Arme eine bequeme Stellung erlaubt. Raffinirtes Rüböl ist das empfehlenswertheste Brennmaterial für diese Lampe. Es giebt eine starke Hitze und sehr reine Flammen. Die Löthrohrflamme, welche

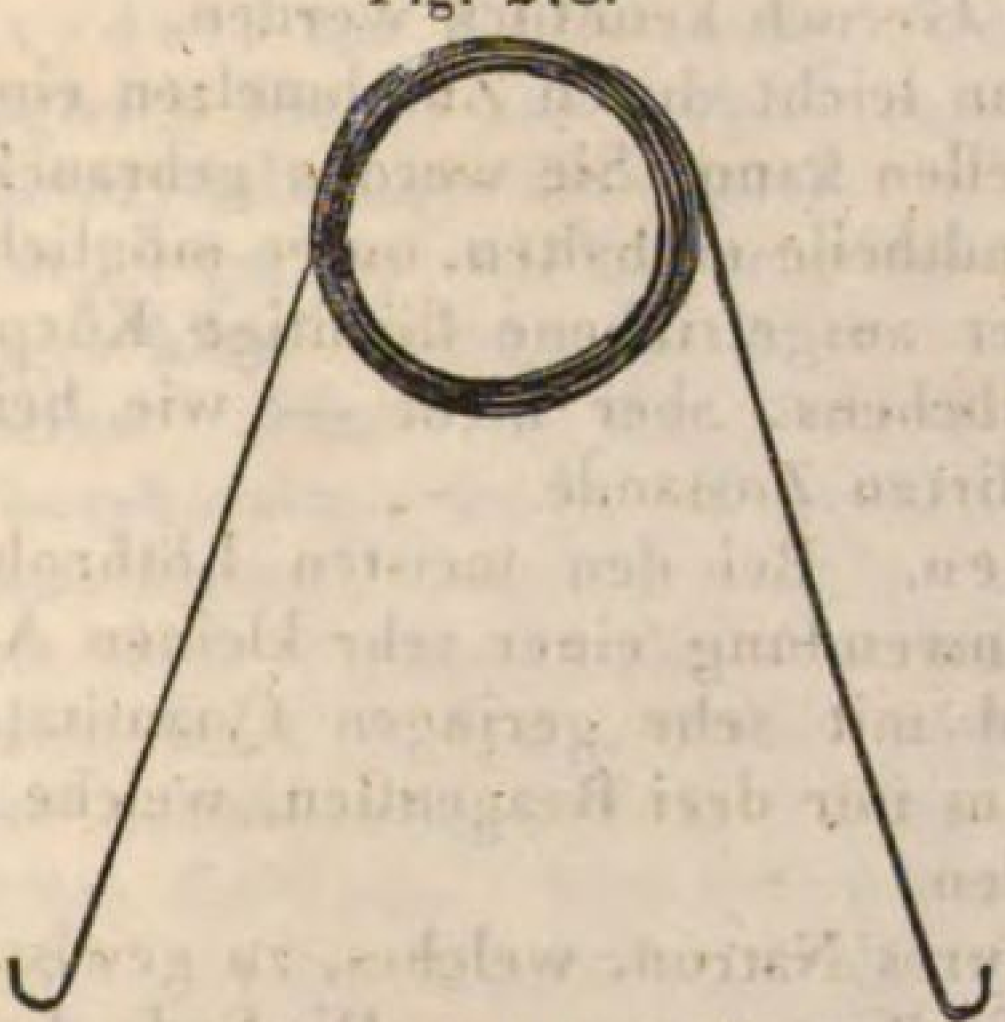
man bei Anwendung einer gewöhnlichen Wachskerze erhält, steht der einer Lampe an Gröfse bedeutend nach.

C. Unterlagen und Befestigungsmittel für den zu erhitzenden Körper. Zum Festhalten des Körpers, welcher der Löthrohrflamme ausgesetzt werden soll, bedarf man natürlich einer feuerfesten Unterlage oder eines feuerfesten Befestigungsmittels. Hierzu dienen hauptsächlich folgende Gegenstände:

1) Holzkohle. Eine vollkommen ausgekohlte, dichte und trockne Fichtenkohle ohne Astknoten und mit möglichst nahe an einander liegenden Jahresringen, deren gute Beschaffenheit man leicht durch ihren hellen Klang erkennt, wird in parallelepipedische Stücke von etwa 6 Zoll Länge und 2 Zoll Breite zersägt, und zwar so, dass die Jahresringe zweier langen Seiten (von 2 Zoll Breite) annähernd senkrecht überschnitten werden. Diese Seiten der Kohle sind es, welche man gebraucht. Der zu erhitzende Körper wird, mitunter in ein angebrachtes flaches Grübchen, nahe an den Rand der Kohle gelegt. Die anderen beiden langen Seiten der Kohle, welche mit den Jahresringen — oder vielmehr mit Tangenten derselben — parallel laufen, eignen sich nicht zum Gebrauch, weil sie, wegen ihrer ungleichförmigen Beschaffenheit, theils sehr uneben ausbrennen, theils auch sich absplittern. Auf Kohle erhitzt man einen Körper, wenn man seine Reduction beabsichtigt, seine Oxydation verhindern will oder wenn die durch Berührung mit der Kohle unvermeidliche reducirende Wirkung von keinem nachtheiligen Einfluss auf die beabsichtigte Probe ist.

2) Platindraht, ungefähr von 0,4 Millimet. Stärke. Ein längeres Stück davon wird, wie nebenstehende Figur 278 veranschaulicht,

Fig. 278.



mehrere Male im Ringe gewickelt und an seinen beiden freistehenden Enden mit angebogenen Oehren (Häkchen) versehen. Durch den Ring steckt man den Zeigefinger der linken Hand und setzt das eine Oehr, nachdem man es mit den betreffenden Stoffen gefüllt hat, der Einwirkung der Löthrohrflamme aus. Als Füllung des Oehrs dienen besonders Borax und Phosphorsalz (wovon das Nähere weiter unten angegeben werden wird), welche beim Erhitzen zu durchsichtigen Kügelchen schmelzen, in die man Stückchen oder Stäubchen des zu untersuchenden Körpers einführt, um sie auf ihr Verhalten zu den genannten Flüssen sowohl im Oxydations- als Reductionsfeuer zu prüfen. Doch ist hierbei natürlich darauf Rücksicht zu nehmen, dass man keine Substanzen einer solchen Prüfung unterwerfe, welche unter solchen Umständen zerstörend auf den Platindraht einwirken würden.

3) Platinblech. Zum Erhitzen — besonders Schmelzen — von Substanzen, welche keiner reducirenden Wirkung, wie sie auf Kohle unvermeidlich ist, ausgesetzt werden sollen. Man legt das Platinblech (etwa 2 Zoll lang und 1 Zoll breit) entweder auf ein Stück Holzkohle oder fasst es mit einer Pincette.

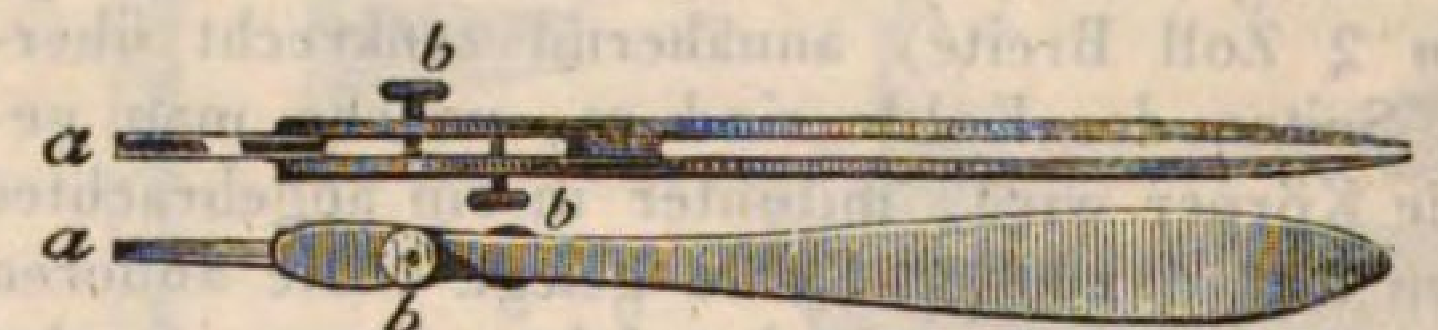
Fig. 279.



4) Ein Platinlöffel von der Gröfse und Form der nebenstehenden Fig. 279. Der Stiel desselben wird beim Gebrauche entweder in ein dazu construirtes — mit Schraube zum Festhalten versehenes — Heft oder in einen Kork gesteckt. Man benutzt einen solchen Löffel zum Schmelzen gewisser Substanzen mit saurem schwefelsaurem Kali oder Salpeter.

5) Eine Zange mit Platinspitzen. Ihre Einrichtung, siehe Fig. 280, ist von der Art, dass die beiden Platinspitzen *a* beim Drucke auf die beiden Knöpfchen *b b* von einander gehen. Zwischen die äufsersten Enden der beiden Platinspitzen schiebt man Stückchen oder Splitterchen der Substanz ein, welche vor der Löthrohrflamme entweder hinsichtlich ihrer Schmelzbarkeit oder in Bezug auf die Färbung untersucht werden sollen, die sie beim Erhitzen der (blauen) Löthrohrflamme ertheilen. Die ganze Zange ist 5 — 6 Zoll lang.

Fig. 280.



6) Glasröhren, ungefähr von 6 Millimet. Durchmesser, zu Stücken von 5 — 6 Zoll Länge zerschnitten. Sie dienen besonders zum Rösten schwefel-, arsen-, selen-, antimon- und tellurhaltiger Substanzen, welche, wenn man sie nach gewissen Regeln in der Röhre erhitzt, die Wände derselben theils verschiedenartig beschlagen, theils auch durch den sich aus der Röhre entwickelnden Geruch kenntlich werden.

7) Glaskölbchen, welche man leicht durch Zuschmelzen einer Glasröhre an einem ihrer Enden herstellen kann. Sie werden gebraucht, um Substanzen, welche flüchtige Bestandtheile enthalten, unter möglichst geringem Luftzutritt zu erhitzen. Der ausgetriebene flüchtige Körper beschlägt alsdann die Wände des Kölbchens, aber nicht — wie beim Erhitzen in der Glasröhre — im oxydirten Zustande.

D. Die Löthrohr-Reagentien. Bei den meisten Löthrohr-Versuchen kann man sich auf die Anwendung einer sehr kleinen Anzahl von Reagentien beschränken und mit sehr geringen Quantitäten davon ausreichen. Hauptsächlich sind es nur drei Reagentien, welche in ausgedehnter Weise angewendet werden.

1) Soda. Wasserfreies kohlensaures Natron, welches, zu gewissen Zwecken angewendet, frei von Schwefelsäure seyn muss. Die Soda dient hauptsächlich zur Beförderung der Reduction der Metalloxyde und Schwefelmetalle auf Kohle, zur Aufschliefsung von Silicaten und zur Bestimmung der Löslichkeit oder Unlöslichkeit eines Körpers beim Zusammenschmelzen mit derselben.

2) Borax. Gereinigter Borax, durch Erhitzen vom gröfsten Theile seines Wassers befreit und darauf gepulvert. Beim Gebrauch taucht man das glühend gemachte Oehr des Platindrahtes in dieses Pulver und schmilzt das daran Haftende mittelst der Löthrohrflamme, welches man so oft wiederholt, bis das Oehr sich mit einem geschmolzenen — heifs und kalt vollkommen klar und farblos erscheinenden — Kügelchen gefüllt hat. Mit dem noch weichen Boraxkügelchen berührt man die zu

prüfende, gepulverte Substanz, so dass eine geeignete Quantität derselben daran hängen bleibt und auf diese Weise der Einwirkung des geschmolzenen Boraxglases vor dem Löthrohr ausgesetzt werden kann. Man beobachtet nun die Löslichkeit oder Unlöslichkeit der Substanz, besonders aber die etwa in der Oxydations- oder Reductionsflamme entstehenden Farben der Boraxperle.

3) Phosphorsalz, das bekannte Doppelsalz von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Ammoniak. Da es nicht gut unmittelbar an das Oehr des Platindrahtes festgeschmolzen werden kann (indem es, so lange noch Ammoniak und Wasser daraus entweichen, leicht abtropft), so schmilzt man es erst auf Kohle durch allmäliges Erhitzen zur Kugel (Perle) und taucht in diese das Oehr des Platindrahtes. Die Anwendung ist ganz wie beim Borax.

Aufser diesen drei Haupt-Reagentien werden in gewissen Fällen noch einige andere gebraucht, namentlich folgende: Salpeter, zu oxydirenden Schmelzungen. Saures schwefelsaures Kali, zur Austreibung und Erkennung gewisser flüchtiger Stoffe (Lithion, Borsäure, Salpetersäure, Flusssäure, Brom, Jod), so wie zur Zerlegung titansaurer, tantalsaurer und wolframsaurer Salze. Salpetersaures Kobaltoxydul, chemisch rein und in aufgelöstem Zustande, besonders zur Reaction auf Thonerde, Magnesia, Zinkoxyd, Zinnoxyd und Titansäure, welche, mit der Kobaltsolution befeuchtet und geglüht, gewisse charakteristische Farben (Thonerde blau; Magnesia rosenroth; Zinkoxyd, Zinnoxyd und Titansäure grün) annehmen. Kieselerde, zur Prüfung auf Schwefelsäure. Flussspath, gemengt mit einer gewissen Quantität sauren schwefelsauren Kalis, zur Entdeckung von Lithion und Borsäure. Nickeloxydul oder oxalsaures Nickeloxydul, zur Nachweisung eines gröfseren Kaligehaltes in Salzen, die zugleich Natron und Lithion enthalten. (Die oxydirend behandelte, nickeloxydulhaltige Boraxperle, zu welcher der betreffende alkalihaltige Körper gesetzt worden ist, zeigt nach dem Erkalten eine mehr oder weniger blaue Farbe.) Kupferoxyd, zum Auffinden von Salzsäure und Chlor. (Eine mit Kupferoxyd bis zur Undurchsichtigkeit gesättigte Phosphorsalzperle, in welche man eine salzsäure- oder chlorhaltige Substanz auflöst, umgiebt sich hierbei vor der Spitze der Löthrohrflamme mit einer Flammenhülle von einer schön blauen Farbe, die zuweilen einen Stich ins Purpurrothe zeigt.) Zinn, als Zinnfolie angewendet, zur Beförderung der Reduction einer in Borax oder Phosphorsalz gelösten Substanz. Man berührt die noch heifse, auf Kohle befindliche Perle mit der Zinnfolie, so dass etwas davon auf der Perle zurückbleibt, und bläst dann eine kurze Zeit — mehrere Secunden — möglichst stark reducirend. Silber, in Form eines Bleches, zur Nachweisung von Schwefel und Schwefelsäure.

Zur Aufbewahrung der Löthrohr-Reagentien bedient man sich am besten gut verschliefsbarer (mit eingeriebenen Stöpseln versehener) Glasfläschchen, welche man in einem dazu passenden Holzkästchen aufbewahrt. Für den Transport auf Reisen ist eine Vorrichtung nöthig, welche das Lockerwerden und Aufgehen der Glasstöpsel verhindert.

E. Einige andere zu Löthrohr-Versuchen erforderliche Gegenstände. Der Gebrauch dieser Gegenstände, von denen einige mehr bequem als unentbehrlich sind, ergiebt sich meist von selbst. Wir nennen hier daher nur: ein Hammer; ein kleiner Ambofs;

ein Stahlmörser (Zerkleinerungs-Apparat); ein Achatmörser; einige Feilen verschiedener Art; ein Messer; eine Scheere; ein Magnet; eine Loupe u. s. w.

III. Die qualitative Löthrohrprobe.

Dieselbe besteht in der Ausführung gewisser, am besten in nachstehender Ordnung auf einander folgender Operationen, und in der genauen Beobachtung der dabei stattfindenden Erscheinungen, aus denen sich das Vorhandenseyn oder Nichtvorhandenseyn gewisser Stoffe erkennen lässt.

1) Prüfung im Glaskolben. Man erhitzt den Glaskolben, in welchem sich die zu untersuchende Substanz befindet, an seinem unteren Ende zuerst schwach, am besten über einer gewöhnlichen Spirituslampe, und dann allmälig stärker. Hierbei beobachtet man:

a) Ob sich etwas verflüchtigt oder sublimirt, wie z. B. Wasser, Quecksilber, Schwefel, Schwefelarsen, Selen, Tellur. Auch nicht sublimirbare flüchtige Stoffe, wie z. B. Ammoniak und Sauerstoff, können hierbei erkannt werden.

b) Ob der erhitzte Körper sich in irgend einer Weise verändert, z. B. seine Farbe wechselt (und sie vielleicht beim Erkalten wieder annimmt), seine Gestalt oder seinen Aggregatzustand verändert, eine Feuererscheinung zeigt, phosphorescirt, decrepitirt.

2) Prüfung in der offenen Glasröhre. Der zu untersuchende Körper in Pulverform wird etwa ½ Zoll tief in die Röhre eingeschoben, und diese an der Stelle, wo der Körper liegt, allmälig erhitzt. Man hält dabei die Röhre etwas geneigt, so dass der heiſse Luftstrom über den Körper hinstreicht und aufwärts durch den oberen (längeren) Theil der Röhre entweicht. Auf diese Weise wird eine Röstung (eine oxydirende Erhitzung) hervorgebracht, bei welcher der Schwefel zu schwefliger Säure (leicht am Geruch erkennbar), das Arsenik zu arseniger Säure (sich in mikroskopisch kleinen Krystallen sublimirend), das Antimon zu Antimonoxyd und das Tellur zu telluriger Säure (beide in Pulverform sich anlegend) oxydirt und verflüchtigt werden. Arsenige Säure und Antimonoxyd können beide von der Stelle, wo sie sich sublimirt haben, durch Erhitzen fortgetrieben werden; die tellurige Säure, welche hierbei zu kleinen Tropfen schmilzt, nur scheinbar. Das Rösten muss langsam, bei allmälig gesteigerter Temperatur und gutem — durch Geneigthalten der Röhre bewirktem — Luftzuge vor sich gehen, weil sich sonst auch unoxydirte flüchtige Stoffe sublimiren können und die geröstete Substanz leicht zusammensintert. Bezweckt man eine möglichst vollständige Abröstung, so muss die Substanz, nach einige Minuten langer Behandlung in der Röhre, in einen Achatmörser geschüttet, zerrieben und darauf abermals geröstet werden. Dieses abwechselnde Rösten und Zerreiben wiederholt man so lange, bis keine flüchtigen Substanzen mehr entweichen.

3) Prüfung auf Kohle. Bei der Erhitzung auf Kohle stellt man ganz ähnliche Beobachtungen an, wie bei der Behandlung im Glaskolben. Von ganz besonderer Wichtigkeit ist es, die Farben und gewisse andere Eigenschaften der Beschläge kennen zu lernen, welche einige Körper bei dieser Erhitzung auf der Kohle absetzen. Folgende

Zusammenstellung, entlehnt aus Plattner's Probirkunst mit dem Löthrohre, ergiebt das Nähere hierüber.

a) Selen

schmilzt sehr leicht und giebt im Oxydations- und Reductionsfeuer einen braunen Rauch, sowie auch in geringer Entfernung von der Probe einen stahlgrauen, schwach metallisch glänzenden, und in gröfserer Entfernung einen dunkel grauen, ein wenig ins Violette fallenden matten Beschlag. Dieser Beschlag lässt sich mit der Oxydationsflamme ziemlich leicht von einer Stelle zur andern treiben; und wird er mit der Reductionsflamme angeblasen, so verlässt er seine Stelle mit einem schönen azurblauen Scheine. Während Selen auf Kohle geschmolzen oder ein dabei sich gebildeter Beschlag mit der Löthrohrflamme berührt wird, ist ein starker Geruch nach verfaultem Rettige wahrzunehmen, welcher dem gasförmig und farblos entweichenden Oxyde angehört.

b) Tellur

schmilzt sehr leicht, verflüchtigt sich mit Rauch und beschlägt die Kohle im Oxydations- und Reductionsfeuer in nicht sehr grofser Entfernung von der Probe mit telluriger Säure. Der Beschlag ist weifs, hat aber eine rothe oder dunkelgelbe Kante; er lässt sich mit der Oxydationsflamme von einer Stelle zur andern treiben, und wird er mit der Reductionsflamme angeblasen, so verschwindet er mit einem grünen, bei Gegenwart von Selen mit einem blaugrünen Scheine.

c) Arsen

verflüchtigt sich, ohne erst zu schmelzen, und beschlägt die Kohle im Oxydations- und Reductionsfeuer mit arseniger Säure. Der Beschlag ist weifs, in dünnen Lagen graulich und weit entfernt von der Stelle, auf welche die Probe gelegt wurde. Er lässt sich durch blofses Erwärmen mit der Löthrohrflamme sogleich wieder forttreiben. Bläst man ihn hastig mit der Reductionsflamme an, so verschwindet er mit einem schwachen hellblauen Scheine. Bei der Verflüchtigung ist ein starker Geruch nach Knoblauch wahrzunehmen, welcher dem Suboxyd des entweichenden Arsens eigen ist.

d) Antimon

schmilzt sehr leicht und beschlägt die Kohle im Oxydations- und Reductionsfeuer mit Oxyd. Der Beschlag ist weifs, in dünnen Lagen blaulich und weniger weit entfernt von der Probe als der Beschlag von arseniger Säure. Durch gelindes Erhitzen mit der Oxydationsflamme lässt er sich, ohne einen farbigen Schein zu geben, von einer Stelle zur andern treiben; leitet man aber die Reductionsflamme auf ihn, so verändert er seine Lage mit einem schwach grünlich-blauen Scheine. Da der Antimonoxydbeschlag nicht so flüchtig ist als der der arsenigen Säure, so lassen sich beide Beschläge auch sehr leicht von einander unterscheiden.

Wird metallisches Antimon auf Kohle geschmolzen und bis zum Rothglühen erhitzt, hierauf das Blasen unterbrochen und die Kohle mit der flüssigen Metallkugel ruhig hingestellt, so erhält sich letztere eine lange Zeit im glühenden Fluss und entwickelt dabei einen dicken weifsen Rauch, welcher sich zum Theil auf der Kohle und zuletzt um die Kugel in weifsen perlmutterglänzenden Krystallen anlegt. Dieses Phänomen

gründet sich darauf, dass die bis zum Rothglühen erhitzte flüssige Metallkugel Sauerstoff aus der Atmosphäre absorbirt, sich Antimonoxyd bildet und dabei so viel Wärme frei wird, als nöthig ist, um das leicht schmelzbare Antimon längere Zeit, und zwar so lange, als es noch nicht mit Krystallen von Oxyd überdeckt ist, im rothglühenden Flusse zu erhalten.

e) **Wismuth**

schmilzt sehr leicht und beschlägt die Kohle im Oxydations- und Reductionsfeuer mit Oxyd. Der Beschlag ist in der Wärme dunkel orangegelb, nach dem Erkalten citronengelb und in dünnen Lagen blaulich weifs. Der gelbe Beschlag besteht aus reinem Wismuthoxyd und der blaulich weifse, am weitesten von der Probe entfernte Beschlag aus kohlensaurem Wismuthoxyd. Der Wismuthoxydbeschlag ist nicht ganz so weit entfernt von der Probe als der Antimonoxydbeschlag. Er lässt sich zwar mit jeder Löthrohrflamme von einer Stelle zur andern treiben, weil das Wismuthoxyd auf der bis zum Glühen erhitzten Kohle reducirt, das reducirte Wismuth sofort wieder verflüchtigt und dabei von Neuem oxydirt wird, er besitzt aber nicht die Eigenschaft, seine Stelle im Reductionsfeuer mit einem farbigen Scheine zu verlassen.

f) **Blei**

schmilzt leicht und beschlägt die Kohle im Oxydations- und Reductionsfeuer mit Oxyd in demselben Abstande von der Probe wie Wismuth. Der Beschlag ist in der Wärme dunkel citronengelb, nach dem Erkalten schwefelgelb und in dünnen Lagen blaulich weifs. Der gelbe Beschlag besteht aus reinem Bleioxyd und der blaulich weifse aus kohlensaurem Bleioxyd. Wird der gelbe Beschlag mit der Oxydationsflamme erhitzt, so verändert er seine Stelle aus demselben Grunde wie Wismuthoxyd und ohne einen farbigen Schein zu geben; wendet man aber die Reductionsflamme an, so verlässt er seine Stelle mit einem azurblauen Scheine.

g) **Kadmium**

schmilzt leicht, entzündet sich im Oxydationsfeuer, brennt mit dunkelgelber Flamme und braunem Rauche, wobei die Kohle ziemlich nahe an der Probe mit Oxyd beschlagen wird. Dieser Beschlag zeigt seine ihm eigenthümliche Farbe am deutlichsten nach völliger Abkühlung; sie ist rothbraun, in dünnen Lagen orangegelb Der Kadmiumoxydbeschlag lässt sich, da das Kadmiumoxyd ziemlich leicht reducirbar und das Metall flüchtig ist, mit jeder Flamme forttreiben, giebt aber dabei keinen farbigen Schein. Von der äufsersten Gränze des Beschlags an erscheint die Kohle bisweilen pfauenschweifig bunt angelaufen.

h) **Zink**

schmilzt leicht, entzündet sich im Oxydationsfeuer, verbrennt mit einer stark leuchtenden, grünlich weifsen Flamme und einem dicken weifsen Rauche, wobei die Kohle mit Oxyd beschlagen wird. Der Beschlag befindet sich ziemlich nahe an der Probe; er ist in der Wärme gelb und nach völligem Erkaltem weifs. Erhitzt man ihn mit der Oxydationsflamme, so leuchtet er, lässt sich aber nicht verflüchtigen, weil die glühende Stelle der Kohle, auf welcher er liegt, nicht hinreichend ist, eine Reduction zu bewirken. Selbst bei Anwendung der Reductionsflamme geschieht die Verflüchtigung nur langsam.

i) Zinn

schmilzt leicht, bedeckt sich im Oxydationsfeuer mit Oxyd, welches mechanisch fortgeblasen werden kann; im Reductionsfeuer bekommt das geschmolzene Metall eine blanke Oberfläche und beschlägt die Kohle mit Oxyd. Der Beschlag ist in der Wärme schwach gelb und ziemlich stark leuchtend, wenn die Oxydationsflamme auf ihn gerichtet wird; unter der Abkühlung nimmt er aber eine weifse Farbe an. Er befindet sich so nahe an der Probe, dass er sich unmittelbar an dieselbe anschliefst. Er ist mit keiner Flamme zu verflüchtigen.

k) Molybdän (in Pulverform)

kann vor dem Löthrohre nicht geschmolzen werden; wird es aber mit der äufseren Flamme erhitzt, so oxydirt es sich nach und nach und beschlägt die Kohle in geringer Entfernung von der Probe mit Molybdänsäure, die sich an manchen Stellen, und vorzüglich zunächst der Probe, in durchsichtigen Krystallschuppen, aufserdem aber pulverförmig absetzt. Der Beschlag besitzt, so lange er heifs ist, eine gelbliche Farbe, wird aber unter der Abkühlung weifs. Die Krystallschuppen bilden sich am schönsten, je weiter man die Probe von der Spitze der blauen Flamme entfernen und heifs genug erhalten kann. Die auf der Kohle sowohl krystallinisch als pulverförmig ausgebreitete Molybdänsäure kann zwar mit jeder Löthrohrflamme weiter getrieben werden, aber die Stelle, welche sie verlässt, erscheint nach völligem Erkalten dunkel kupferroth und metallisch glänzend von zurückgebliebenem Molybdänoxyd, welches durch Reduction der mit der glühenden Kohle in Berührung gekommenen Molybdänsäure gebildet worden ist und sich nicht verflüchtigen lässt. Im Reductionsfeuer ist das metallische Molybdän unveränderlich.

l) Silber,

für sich in einem kräftig wirkenden Oxydationsfeuer anhaltend flüssig erhalten, beschlägt die Kohle ganz schwach dunkelroth mit Oxyd. In Verbindung mit wenig Blei entsteht anfangs ein gelber Beschlag von Bleioxyd, später aber, wenn das Silber reiner von Blei wird, färbt sich die Kohle aufserhalb des gelben Beschlags dunkelroth. Enhält das Silber wenig Antimon, so entsteht zuerst ein weifser Beschlag von Antimonoxyd, der sich aber bei fortgesetztem Blasen röthet. Enthält das Silber wenig Blei und Antimon zugleich, so entsteht, nachdem der gröfste Theil des Bleies und des Antimons verflüchtigt ist, ein starker carmoisinrother Beschlag. Einen solchen Beschlag erhält man zuweilen bei der Prüfung reicher Silbererze für sich auf Kohle.

m) Schwefel-, Chlor-, Brom- und Jod-Metalle.

Bei Löthrohrversuchen hat man es nicht immer mit reinen Metallen zu thun, die sich, wenn sie nicht ganz feuerbeständig sind, bei ihrer Verflüchtigung auf Kohle durch den Beschlag erkennen lassen, sondern zuweilen auch mit Verbindungen, die einen weifsen Beschlag auf Kohle absetzen, der sich mit der Oxydationsflamme wieder forttreiben lässt und sehr häufig Aehnlichkeit mit einem Antimonoxydbeschlag hat. Dahin gehören von den Schwefelmetallen Schwefelkalium und Schwefelnatrium, welche, während sie aus schwefelsauren Alkalien auf Kohle im Reductionsfeuer gebildet werden, einen weifsen, nicht

sehr flüchtigen Beschlag geben, der aus neutralem schwefelsauren Alkali besteht. Ein solcher Beschlag bildet sich jedoch nicht eher, als bis alles schwefelsaure Alkali in die Kohle gedrungen ist und seinen Gehalt an Sauerstoff abgegeben hat. Da sich hierbei Schwefelkalium flüchtiger zeigt als Schwefelnatrium, so bekommt man von ersterem eher einen Beschlag als von letzterem, und diesen auch von einer dickeren Lage. Wird ein solcher Beschlag mit der Reductionsflamme berührt, so verschwindet er, wenn er aus schwefelsaurem Kali besteht, mit einem blauvioletten Scheine, und wenn er aus schwefelsaurem Natron besteht, mit einem röthlich gelben Scheine. Schwefellithium, aus schwefelsaurem Lithion auf Kohle im Reductionsfeuer gebildet, verflüchtigt sich bei starkem Feuer zwar ebenfalls, aber noch schwerer als Schwefelnatrium, und giebt auch keinen rein weifsen, sondern einen graulich weifsen dünnen Beschlag, der, wenn er mit der Reductionsflamme angeblasen wird, mit einem carminrothen Scheine verschwindet. Von den Schwefelmetallen gehören noch hierher: Schwefelblei und Schwefelwismuth. Diese beiden Schwefelmetalle geben sowohl im Oxydations- als Reductionsfeuer zwei verschiedene Beschläge, von denen der flüchtigste von weifser Farbe ist, und vom Schwefelblei aus schwefelsaurem Bleioxyd, dagegen vom Schwefelwismuth aus schwefelsaurem Wismuthoxyd besteht. Wird ein solcher Beschlag mit der Reductionsflamme angeblasen, so verschwindet ersterer mit einem blaulichen Scheine, letzterer ohne einen Schein zu geben. Derjenige Beschlag, welcher der Probe am nächsten ist, besteht aus dem Oxyde des in der Probe befindlichen Metalles und giebt sich durch seine Farbe, sowohl in noch heifsem Zustande, als auch nach der Abkühlung, zu erkennen. Es giebt zwar noch mehrere Schwefelmetalle, von welchen sich bei der Behandlung auf Kohle im Löthrohrfeuer ein mehr oder weniger starker weifser Beschlag bildet, zum Beispiel Schwefelantimon, Schwefelzink und Schwefelzinn; allein ein solcher Beschlag besteht blofs aus dem Oxyde des Metalles und zeigt sich bei der Behandlung mit der Oxydationsflamme entweder flüchtig oder feuerbeständig.

Unter den Chlormetallen besitzen mehrere die Eigenschaft, wenn sie auf Kohle mit der Löthrohrflamme erhitzt werden, sich zu verflüchtigen und einen weifsen Beschlag abzusetzen; es gehören dahin folgende: Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorlithium, welche sich erst verflüchtigen und einen schwachen, der Probe nahe liegenden Beschlag geben, nachdem sie im geschmolzenen Zustande in die Kohle gedrungen sind (Chlorkalium giebt den stärksten und Chlorlithium den schwächsten Beschlag, auch ist letzterer nicht rein weifs, sondern graulich weifs); Chlorammonium, Chlorquecksilber, Chlorantimon, welche sich verflüchtigen, ohne erst zu schmelzen; Chlorzink, Chlorkadmium, Chlorblei, Chlorwismuth, Chlorzinn, welche erst schmelzen und dann zwei Beschläge geben, nämlich: einen weifsen flüchtigen von dem Chlormetalle, und einen weniger flüchtigen von dem Oxyde des Metalles. Werden die Beschläge von den genannten Chlormetallen mit der Reductionsflamme angeblasen, so verschwinden sie zum Theil mit einem farbigen Scheine; vom Chlorkalium ist er blaulich, ins Violette geneigt, vom Chlornatrium röthlich gelb, vom Chlorlithium carminroth und vom Chlorblei blau; die übrigen verschwinden, ohne einen Schein zu geben. Chlorkupfer schmilzt ebenfalls und färbt dabei die Flamme intensiv azurblau. Auch bemerkt man, dass sich bei

fortgesetztem Blasen ein Theil der Probe mit einem weifsen Rauche verflüchtigt, der stark nach Chlor riecht, und ein anderer Theil auf der Kohle drei an Farbe verschiedene Beschläge bildet, von denen derjenige, welcher der Probe am nächsten ist, dunkelgrau, der weiter entferntere dunkelgelb bis braun und der am weitesten entfernte bläulich weifs erscheint. Wird ein solcher Beschlag mit der Reductionsflamme angeblasen, so verändert er zum Theil seine Lage mit einem azurblauen Scheine.

Von den Brom- und Jodmetallen, welche sich auf Kohle ganz ähnlich verhalten, wie die Chlormetalle, verdienen hier besonders Bromkalium, Bromnatrium, Jodkalium und Jodnatrium genannt zu werden. Dieselben schmelzen auf Kohle, ziehen sich dann hinein und verflüchtigen sich darauf mit einem weifsen Rauche, der zum Theil, ziemlich weit von der Probe entfernt, einen Beschlag auf der Kohle bildet. Ein solcher Beschlag, wenn er mit der Reductionsflamme berührt wird, verschwindet mit einem farbigen Scheine, der vom Brom- und Jodkalium bläulich, ins Violette sich ziehend, und vom Brom- und Jodnatrium röthlich gelb gefärbt ist.

4) Prüfung in der Platinzange. Hat man sich durch vorläufige Versuche davon überzeugt, dass der zu untersuchende Körper im erhitzten Zustande Platin nicht angreift (chemisch verändert), so bringt man ein kleines Stückchen davon — am besten ein Splitterchen — in die Platinzange und erhitzt es mit der Spitze der Oxydationsflamme. Nicht allein, dass man hierdurch Aufschluss über die Schmelzbarkeit erhält, sondern man erlangt auch Gewissheit hinsichtlich des Vorhandenseyns gewisser Körper, welche unter diesen Umständen der blauen Löthrohrflamme eine mehr oder weniger deutliche Färbung ertheilen. Bei einigen dieser Körper ist die Färbung gelb, bei anderen violett, carminroth, grün oder blau. Plattner, in seinem citirten Werke, theilt hierüber folgendes Nähere mit.

a) Gelb. Natron und dessen Salze, wenn sie auf Platindraht in der Spitze der blauen Flamme geschmolzen werden, besitzen die Eigenschaft, die äufsere Flamme zu vergröfsern und dieselbe intensiv röthlich gelb zu färben. Eine beigemengte grofse Menge anderer Salze, deren Basen die äufsere Flamme ebenfalls, jedoch nicht so intensiv färben, wie Natron, hebt diese Eigenschaft nicht auf. Das Verhalten auf Kohle s. S. 952. Natronhaltige Silicate, wenn kleine Splitter derselben in der Pincette mit der Spitze der blauen Flamme erhitzt oder geschmolzen werden, vergröfsern die äufsere Flamme mehr oder weniger, je nachdem sie leicht- oder strengflüssig sind und mehr oder weniger Natron enthalten, und färben dieselbe röthlich gelb. Diese Färbung bleibt bei fortgesetztem Blasen entweder sich gleich oder sie wird noch intensiver.

b) Violett. Kali, so wie die meisten seiner Salze (bor- und phosphorsaures Kali ausgenommen), wenn sie auf Platindraht in der Spitze der blauen Flamme geschmolzen werden, färben die äufsere Flamme deutlich violett. Ist jedoch einem solchen Salze nur eine äufserst geringe Menge eines Natronsalzes beigemischt, so wird diese Reaction in so weit verändert, dass man zwar in der Nähe der Probe noch recht deutlich eine schwache violette Färbung wahrnehmen kann, weiter entfernt sich aber eine intensiv röthlich gelbe Färbung vom Natron zeigt. Beträgt die Beimischung eines Natronsalzes schon einige Procente, so wird die Reaction auf Kali ganz unterdrückt, indem denn nur eine röthlich

gelbe Färbung wahrgenommen werden kann. Auch wird die Reaction auf Kali unterdrückt, wenn dem Salze ein Lithionsalz in nicht ganz geringer Menge beigemengt ist. Das Verhalten einiger Kalisalze auf Kohle s. S. 952 u. ff. Silicate, welche ziemlich viel Kali enthalten, bringen nur in solchen Fällen eine deutlich violette Färbung in der äufseren Flamme hervor, wenn sie völlig frei von Natron und Lithion sind und ziemlich leicht an den Kanten geschmolzen werden können.

c) Roth. Es giebt drei Körper, welche der äufseren Löthrohrflamme eine rothe Farbe ertheilen, nämlich: Lithion, Strontian und Kalk. Das Roth ist carminroth.

α) Lithion. Lithion und dessen Salze, wenn sie auf Platindraht in der Spitze der blauen Flamme geschmolzen werden, färben die äufsere Flamme schön und stark carminroth; am stärksten färbt Chlorlithium. Beträchtliche Beimengungen von Kalisalzen verhindern diese Färbung nicht, sie bekommt höchstens einen Schein ins Violette; dagegen sind schon kleine Mengen von einem Natronsalze im Stande, die carminrothe Färbung in eine gelblich rothe umzuändern. Ist die Beimischung eines Natronsalzes bedeutend, so entsteht nur eine stark röthlich gelbe Färbung, die sich kaum mehr von der reinen Natronfärbung unterscheiden lässt. Das Verhalten einiger Lithionsalze auf Kohle s. S. 951 ff.

Manche lithionhaltige Mineralien, wenn dieselben in der Pincette mit der Spitze der blauen Flamme geschmolzen werden, bringen in der äufsern Flamme eine rothe Färbung hervor. Dahin gehört hauptsächlich der Glimmer von Altenberg und Zinnwald, welcher die äufsere Flamme sehr intensiv färbt; diese Färbung vermindert sich jedoch an Intensität, sobald das dünne Blättchen so weit geschmolzen ist, dass es mit der Löthrohrflamme nicht recht flüssig mehr erhalten werden kann. Auch giebt es Mineralien, welche aufser der rothen Färbung vom Lithion nebenbei noch eine andere hervorbringen, und zwar so, dass beide Farben entweder getrennt oder gemischt erscheinen. Wird z. B. von gepulvertem Triphylin (phosphorsaurem Lithion-, Eisen- und Manganoxydul) eine ganz kleine Menge in dem Oehr eines Platindrahtes mit der Spitze der blauen Flamme zusammengeschmolzen, so entsteht in der äufseren Flamme ein carminrother Streif vom Lithion, welcher mit einer grünen Hülle, von der Phosphorsäure herrührend (s. weiter unten) umgeben ist. In der Pincette ist diese Reaction schwer zu bemerken, weil der Triphylin zu leicht schmilzt. Wird vom Amblygonit aus Cursdorf, dessen Hauptbestandtheile phosphorsaures Lithion und phosphorsaure Thonerde sind, eine kleine Probe in der Pincette mit der Spitze der blauen Flamme geschmolzen, so entsteht in der äufseren Flamme eine gelblich rothe Flamme, die mit einer röthlich gelben Hülle, von einem Gehalt an Natron herrührend, umgeben ist. Diese Färbung dauert auch fort, so lange man den geschmolzenen Theil flüssig erhalten kann.

Lithionhaltige Silicate, welche für sich keine rothe Färbung in der äufseren Flamme hervorbringen, zeigen, nach Turner, eine solche, wenn sie mit Flussspath und doppelt schwefelsaurem Kali, wie es bei der Probe auf Lithion (s. unten, unter 8) angegeben werden soll, auf Platindraht mit der Spitze der blauen Flamme geschmolzen werden.

β) Strontian. Chlorstrontium auf Platindraht in der blauen Flamme geschmolzen, bringt sogleich eine intensiv rothe Färbung in der äufseren Flamme hervor.

Manche andere Strontianerdesalze, wie z. B. kohlensaurer Strontian (Strontianit) und schwefelsaurer Strontian (Cölestin), färben, wenn sie in der Pincette der Spitze der blauen Flamme ausgesetzt werden, die äufsere Flamme anfangs schwach gelblich, später aber carminroth. Die Gegenwart von Baryt hebt die Reaction des Strontians auf.

γ) Kalk. Chlorcalcium färbt die äufsere Flamme roth, jedoch nicht so intensiv, wie Chlorstrontium. Die meisten reinen Kalkspäthe und dichten Kalksteine bringen anfangs eine schwach gelbliche Färbung in der äufseren Flamme hervor, später aber, wenn die Kohlensäure entfernt ist, tritt eine rothe Färbung ein, die aber weniger intensiv ist, wie vom Strontian. Die Gegenwart von Baryt hebt die Reaction auf Kalk auf, worauf ich unten beim Baryt wieder zurückkommen werde. Flussspath färbt, während er schmilzt, die äufsere Flamme ebenso roth wie reiner Kalkspath. Gyps und Anhydrit bewirken anfangs nur eine schwach gelbliche Färbung, später aber eine wenig intensiv rothe. Phosphorsaurer und borsaurer Kalk bringen keine rothe, sondern eine grüne Färbung hervor.

Von den Silicaten bringt nur der Tafelspath eine dem Kalk angehörige, schwach rothe Färbung in der äufseren Flamme hervor.

d) Grün. Es giebt sechs Körper, welche in der äufseren Löthrohrflamme eine grüne Färbung verursachen; diese sind: Baryt, Molybdänsäure, Kupferoxyd, tellurige Säure, Phosphorsäure und Borsäure.

α) Baryt. Chlorbaryum in dem Oehr eines Platindrahtes mit der Spitze der blauen Flamme flüssig erhalten, bewirkt in der äufseren Flamme eine grüne Färbung, die anfangs nur blassgrün erscheint, später aber intensiv gelblich grün wird. Die Färbung fällt auch hier am schönsten aus, wenn man nur sehr wenig von diesem Salze zur Probe verwendet. Kohlensaurer Baryt (Witherit) und schwefelsaurer Baryt (Schwerspath) färben, wenn sie in der Pincette mit der Spitze der blauen Flamme stark erhitzt werden, die äufsere Flamme ebenfalls gelblich grün, jedoch nicht ganz so intensiv wie Chlorbaryum. Durch die Gegenwart von Kalk wird die Reaction des Baryts nicht aufgehoben; als Beispiel dient der Barytocalcit, welcher aus kohlensaurem Baryt und kohlensaurem Kalk besteht. Dieses Mineral bringt in der äufseren Flamme nur eine gelblich grüne Färbung hervor; man bemerkt indessen bei länger fortgesetztem Blasen, dass zuweilen das Ende der Flamme auch röthlich gefärbt wird.

β) Molybdänsäure. Molybdänsäure oder auch Molybdänoxyd an das befeuchtete Oehr eines Platindrahtes gehängt und mit der Spitze der blauen Flamme erhitzt, färben, während sich Molybdänsäure verflüchtigt, die äufsere Flamme gelblich grün, ganz ähnlich wie Baryt. Erhitzt man von einem dünnen Blättchen des natürlichen Schwefelmolybdäns (Molybdänglanzes), welches man mit der Pincette fest hält, die eine scharfe Kante mit der Spitze der blauen Flamme, so wird, ohne dass eine Schmelzung erfolgt, die äufsere Flamme von sich bildender Molybdänsäure sogleich gelblich grün gefärbt.

γ) Kupferoxyd. Kupferoxyd, sowohl für sich, als auch in Verbindung mit einigen Säuren, die selbst keine Färbung verursachen, bringt in der äufseren Flamme eine smaragdgrüne Färbung hervor, z. B. kohlensaures, essigsaures, salpetersaures und schwefelsaures Kupferoxyd. Metallisches Kupfer, wenn es bei der Behandlung auf Kohle mit der Löthrohrflamme nicht ganz vor dem Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt ist, oxydirt sich auf der Oberfläche und bringt in der äufseren Flamme eine smaragdgrüne Färbung hervor. Die Verbindung des Kupfers mit Jod verursacht ebenfalls eine sehr intensiv smaragdgrüne Färbung in der äufseren Flamme. Bleierze, welche Kupfer enthalten, färben die äufsere Flamme in der Mitte blau vom Blei (s. weiter unten), und im äufseren Umkreise, vorzüglich nach dem Ende der Flamme hin, smaragdgrün. Silicate, welche Kupferoxyd enthalten, färben, wenn sie in der Pincette mit der Spitze der blauen Flamme erhitzt werden, die äufsere Flamme zuweilen sehr intensiv smaragdgrün, wie z. B. Dioptas und Kieselmalachit. Dieselbe Färbung erfolgt auch, wenn Kupferoxyd einen unwesentlichen und nur den färbenden Bestandtheil ausmacht, wie z. B. im Kalait.

δ) Tellurige Säure. Wird tellurige Säure an das befeuchtete Oehr eines Platindrahtes gehängt und hierauf in der Spitze der blauen Flamme erhitzt, so schmilzt es, raucht und färbt dabei die äufsere Flamme grün. Wird die bei der Behandlung eines Tellurerzes auf Kohle abgesetzte tellurige Säure mit der blauen Flamme angeblasen, so verschwindet sie mit einem grünen und, bei Gegenwart von Selen, mit einem blau grünen Scheine (S. 949).

ε) Phosphorsäure. Nach Fuchs und Erdmann bringen Phosphorsäure, phosphorsaure Salze und Phosphorsäure enthaltende Mineralien, theils für sich allein, theils erst nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure, eine blau grüne Färbung in der äufseren Flamme hervor. Diese Reaction ist so sicher, dass man bei gehöriger Vorsicht noch sehr kleine Mengen Phosphorsäure in Mineralien entdecken kann, wenn man solche im gepulverten Zustande mit Schwefelsäure befeuchtet, die teigige Masse in das Oehr eines Platindrahtes streicht und mit der Spitze der blauen Flamme erhitzt. Dasselbe gilt auch für Salze, welche für sich vielleicht wegen eines Gehaltes an Natron oder eines andern intensiv färbenden Bestandtheils nicht auf Phosphorsäure reagiren. Enthalten die Salze Wasser, so muss man dasselbe erst auf Kohle durch Glühen oder Schmelzen einer kleinen Probe mit Hülfe der Löthrohrflamme entfernen und hierauf die entwässerte Probe pulverisiren, mit Schwefelsäure befeuchten und auf Platindraht der blauen Flamme aussetzen. Enthält ein solches Salz Natron, so wird zu der Zeit, wo durch Einwirkung der Schwefelsäure die gebundene Phosphorsäure frei wird, die äufsere Flamme zwar ganz deutlich blaugrün gefärbt, später erfolgt aber eine intensiv röthlich gelbe Färbung vom Natron. Da die blaulich grüne Färbung bisweilen nur kurze Zeit dauert, so muss man, so wie man die Probe der Spitze der blauen Flnmme nähert, von dieser Zeit an sogleich beobachten, ob die äufsere Flamme blaulich grün gefärbt wird oder nicht. — Phosphorsaures Bleioxyd, so wie Grün- und Braunerz, färben für sich den äufseren Saum der vom Bleioxyd blau gefärbten Flamme ausdauernd grün.

ζ) Borsäure. Natürliche und künstliche Borsäure färbt, wenn sie in dem Oehre eines Platindrahtes mit der Spitze der blauen Flamme geschmolzen wird, die äufsere Flamme hochgelblich grün (zeisiggrün). Ist jedoch diese Säure nicht ganz frei von Natron, so entsteht in der äufseren Flamme eine grüne Färbe, die mit mehr oder weniger Gelb gemischt ist. Borax bringt für sich allein keine grüne, sondern wegen seines Natrongehaltes eine gelbe Färbung hervor. Wird dieses Salz aber nach dem Schmelzen, zur Entfernung seines Wassergehaltes, und dem darauf folgenden Pulverisiren, mit Schwefelsäure befeuchtet, der Spitze der blauen Flamme ausgesetzt, so erfolgt auf kurze Zeit eine intensiv grüne Färbung; diese ändert sich aber sogleich wieder in eine gelbe um, sobald das Salz zerlegt und keine freie Schwefelsäure mehr vorhanden ist. Die Borsäure enthaltenden Mineralien, wenn sie im fein gepulverten Zustande, mit Schwefelsäure befeuchtet, in dem Oehre eines Platindrahtes mit der Spitze der blauen Flamme erhitzt werden, verursachen fast alle eine grüne Färbung in der äufseren Flamme. Ein anderes und zwar sehr sicheres Verfahren zur Entdeckung der Borsäure in Mineralien durch die zeisiggrüne Färbung der äufseren Flamme ist von Turner vorgeschlagen worden (s. unten, unter 8).

e) Blau. Es giebt einige Körper, welche, wenn sie mit der blauen Flamme erhitzt oder geschmolzen werden, die äufsere Flamme blau färben; dies sind folgende: Arsen, Antimon, Blei, Selen und die Verbindungen des Kupfers mit Chlor und Brom.

α) Arsen. Metallisches Arsen und solche Arsenmetalle, von denen die mit dem Arsen verbundenen selbst keine Färbung in der äufseren Flamme verursachen, wie z. B. Rothnickelkies, Speifskobalt etc., umgeben sich mit einem hellblauen Scheine, wenn sie auf Kohle mit der blauen Flamme erhitzt werden. Wird der dabei auf der Kohle entstehende Beschlag von arseniger Säure, welcher sehr flüchtig ist, mit der blauen Flamme hastig angeblasen, so bemerkt man ganz deutlich, dass er ebenfalls mit einem hellblauen Scheine verschwindet (S. 949). Werden arsensaure Salze, deren Basen selbst keine Färbung in der äufseren Flamme hervorbringen, wie z. B. Nickelblüthe, Kobaltblüthe, Eisensinter etc., in der Pincette der Spitze der blauen Flamme ausgesetzt, so wird die äufsere Flamme intensiv hellblau gefärbt. In manchen Fällen findet auch eine blaue Färbung statt, wenn die Basis ebenfalls eine Färbung verursacht, z. B. bei arsensaurem Kalk (Pharmakolith).

β) Antimon. Wird metallisches Antimon auf Kohle innerhalb der blauen Flamme geschmolzen, so umgiebt sich die flüssige Metallkugel mit einem kaum merklich blau gefärbten Scheine; wird aber der dabei entstehende weifse Beschlag von Antimonoxyd mit der blauen Flamme angeblasen, so verschwindet er mit einem grünlich blauen Scheine (S. 949).

γ) Blei. Schmilzt man metallisches Blei auf Kohle innerhalb der blauen Flamme, so umgiebt sich das flüssige Metall mit einem azurblauen Scheine, während die Kohle mit Bleioxyd beschlagen wird. Erhitzt man einen solchen Beschlag mit der blauen Flamme, so wird er mit einem azurblauen Scheine weiter getrieben (S. 950). Bleisalze, von welchen die Säuren nicht selbst eine intensive Färbung in der äufseren

Flamme hervorbringen, färben, wenn sie entweder auf Platindraht oder in der Pincette mit der Spitze der blauen Flamme geschmolzen werden, die äufsere Flamme intensiv azurblau.

δ) Selen. Wird Selen auf Kohle innerhalb der blauen Flamme geschmolzen, so verflüchtigt es sich mit einem intensiv azurblauen Scheine. Ebenso verhält sich auch ein auf Kohle gebildeter Beschlag von Selen (S. 949).

ε) Chlorkupfer. Natürliches oder künstliches Chlorkupfer, wenn es auf Platindraht mit der blauen Flamme stark erhitzt wird, färbt die äufsere Flamme anfangs intensiv azurblau, später aber grün von gebildetem Kupferoxyd.

ζ) Bromkupfer. Behandelt man Bromkupfer auf dieselbe Weise wie Chlorkupfer, so wird die äufsere Flamme anfangs grünlich blau und später grün von gebildetem Kupferoxyd gefärbt.

5) Prüfung in der Borax-Perle. Da diese Art der Prüfung vorzugsweise zur Erkennung von Metalloxyden dient, so kommt es bei derselben zunächst darauf an, die in dem zu prüfenden Körper etwa vorhandenen unoxydirten Metalle durch einen Röstprocess in Oxyde umzuwandeln. Metalle, welche an Schwefel, Arsenik u. s. w. gebunden sind, lösen sich nicht allein schwierig in Borax, sondern zeigen hierbei auch ein von dem der Oxyde mehr oder weniger abweichendes Verhalten. Das Rösten der gepulverten Substanz geschieht auf Kohle oder in der Glasröhre. Es muss, wenn eine möglichst vollständige Oxydation sowie Verflüchtigung von Schwefel, Arsenik n. s. w. erreicht werden soll, einige Male wiederholt werden. Vor jeder neuen Röstung wird die geröstete Substanz von Neuem im Achatmörser zerrieben. Bei Schwefel- und Arsenikmetallen bedient man sich mit Vortheil einer abwechselnden oxydirenden und reducirenden Röstung. Letztere wird bewirkt durch Mengen des gepulverten Körpers mit Kohlen- oder Graphitstaub und darauf folgendes Abrösten in der Glasröhre oder auf Kohle. Ganz dasselbe gilt von der

6) Prüfung in der Phosphorsalz-Perle. Bei dieser wie bei der vorhergehenden Prüfung kommt es auf die genaue Beobachtung der Farben an, welche die Perlen im heifsen Zustande, während der Abkühlung und nach dem Erkalten zeigen, und zwar sowohl in der Oxydations-, als in der Reductionsflamme. Die folgende Zusammenstellung des Verhaltens der Metalloxyde in dieser Hinsicht ist aus dem Plattner'schen Werke entnommen.

Metall-oxyde.	Verhalten zu Borax auf Platindraht im Oxydationsfeuer.	Verhalten zu Borax auf Platindraht im Reductionsfeuer.	Verhalten zu Phosphorsalz auf Platindraht im Oxydationsfeuer.	Verhalten zu Phosphorsalz auf Platindraht im Reductionsfeuer.
1) Ceroxyd, Ce_2O_3.	Zum rothen oder dunkelgelben Glase auflöslich (ähnlich wie Eisenoxyd). Die Farbe nimmt während der Abkühlung ab und wird nur gelb. Das Glas kann bei einer gewissen Sättigung emailartig geflattert werden, bei noch stärkerer Sättigung wird es von selbst emailartig.	Die Farbe des oxydhaltigen Glases wird heller, so dass ein nur gelbes Glas ganz farblos wird. Bei sehr starkerSättigung wird das Glas während der Abkühlung email-weifs und krystallinisch.	Wie zu Borax. Die Farbe verschwindet aber ganz bei der Abkühlung.	Das Glas ist sowohl warm als kalt ganz farblos, wodurch es sich vom Eisen unterscheidet. Auch bleibt das Glas bei starker Sättigung klar
2) Lanthanoxyd, LaO.	Zum farblosen Glase auflöslich, das bei einer gewissen Sättigung emailweifs geflattert werden kann und bei stärkerer Sättigung unter der Abkühlung von selbst emailartig wird.	Wie im Oxydationsfeuer.	Wie zu Borax.	0
3) Didymoxyd, DO.	Zum klaren, dunk. amethystfarbenen Glase auflöslich.	0	Wie zu Borax.	0
4) Manganoxyd, Mn_2O_3.	Färbt sehr intensiv: warm violett (amethystfarbig), kalt roth, jedoch ein wenig ins Violette fallend. Ein zu starker Zusatz bringt ein Glas hervor, welches ganz schwarz aussieht, platt gedrückt aber durchsichtig ist.	Das gefärbte Glas wird ganz farblos. Ist das Glas sehr dunkel gefärbt, so gelingt die Reduction auf Kohle und vorzüglich mit Zinn besser, als auf Platindraht.	Giebt bei kleinem Zusatze ein violettes, bei grofsem Zusatze ein so dunklesGlas,dass es undurchsichtig erscheint. Hält das Glas sehr wenig Oxyd und ist es ganz farblos, so wird durch Salpeter die Farbe hervorgebracht. Ein oxydhaltiges Glas, schmelzend erhalten, kocht u. giebt Gas aus.	Das gefärbte Glas wird augenblicklich farblos, sowohl auf Platindraht, als auf Kohle; nach der Reduction fliefst es ganz ruhig.

Metall-oxyde.	Verhalten zu Borax auf Platindraht		Verhalten zu Phosphorsalz auf Platindraht	
	im Oxydationsfeuer.	im Reductionsfeuer.	im Oxydationsfeuer.	im Reductionsfeuer.
5) Eisenoxyd, Fe_2O_3.	Das Glas wird von einem geringen Zusatz warm gelb, kalt farblos; von einem gröſseren Zusatz warm roth und unter der Abkühlung gelb, und von einem noch gröſsern Zusatz warm dunkelroth und nach dem Erkalten dunkelgelb.	Auf Platindraht wird das Glas bouteillengrün. Auf Kohle mit Zinn wird das oxydhaltige Glas erst bouteillengrün und nach längerem Blasen vitriolgrün. Das im Reductionsfeuer auf Platindraht behandelte Glas wird aber mit Zinn sogleich vitriolgrün.	Das Glas wird von einem gewissen Zusatze gelblich roth, unter der Abkühlung aber zuerst gelb, dann grünlich und zuletzt farblos. Von einem sehr groſsen Zusatze warm dunkelroth, unter der Abkühlung braunroth, dann schmutzig grün, und wenn es ganz kalt ist, bräunlich roth. Die Farben verschwinden unter der Abkühlung weit eher, als im Boraxglase.	Bei einem geringen Zusatze scheint das Glas nicht verändert zu werden; bei einem gröſseren erscheint es in der Wärme roth und wird unter der Abkühlung gelb, dann grünlich und nach völligem Erkalten röthlich. Durch Zinn wird das Glas beim Erkalten grün u. zuletzt farblos.
6) Kobaltoxydul, Co O.	Färbt sehr intensiv. Warm u. kalt rein smalteblau. Bei groſsem Zusatze wird d. Glas so tief dunk. blau, dass es schwarz aussieht.	Wie im Oxydationsfeuer.	Wie zu Borax; die Färbung ist jedoch nicht so intensiv. Auch wird die Farbe unter der Abkühlung etwas lichter.	Wie im Oxydationsfeuer.
7) Nickeloxydul, NiO.	Färbt intensiv. Ein geringer Zusatz giebt ein Glas, das in der Wärme violett und nach der Abkühlung blass rothbraun, von einem noch gröſseren Zusatze in der Wärme dunkel violett und nach der Abkühlung rothbraun erscheint.	Das oxydhaltige Glas wird grau und trübe oder ganz undurchsichtig, von fein zertheiltem metall. Nickel. Bei fortgesetztem Blasen hängt sich das Nickel an einander, ohne zu einem Korne zu schmelzen, u. das Glas wird farblos. Auf Kohle und vorzüglich mit Zinn geschieht es noch schneller und das reducirte Nickel vereinigt sich dann mit dem Zinn zu einem Korne.	Zu einem röthlichen Glase auflöslich, das unter der Abkühlung gelb wird. Von einem gröſseren Zusatze erscheint das Glas in der Wärme braunroth und nach dem Erkalten röthlich gelb	Auf Platindraht scheint das oxydhaltige Glas nicht verändert zu werden. Auf Kohle, mit Zinn behandelt, wird es im Anfange undurchsichtig und grau, aber nach längerem Blasen wird das Nickel ausgefällt und das Glas wird farblos.

Metalloxyde.	Verhalten zu Borax auf Platindraht		Verhalten zu Phosphorsalz auf Platindraht	
	im Oxydationsfeuer.	im Reductionsfeuer.	im Oxydationsfeuer.	im Reductionsfeuer.
8) Zinkoxyd, ZnO.	Leicht zum klaren, farblosen Glase auflöslich, das bei einem sehr grofsen Zusatze emailartig geflattert werden kann und bei einem noch gröfseren Zusatze unter der Abkühlung von selbst emailartig wird. Bei einem nicht zu geringen Zusatz erscheint das Glas in der Wärme schwach gelb, wird aber unter der Abkühlung farblos.	Auf Platindraht wird das gesättigte Glas beim ersten Anblasen unklar und graulich, nach längerem Blasen aber wieder klar. Auf Kohle wird das Oxyd nach und nach reducirt; das Metall verflüchtigt sich u. beschlägt die Kohle mit Zinkrauch.	Wie zu Borax.	Wie zu Borax.
9) Kadmiumoxyd, CdO.	In sehr grofser Menge zu einem klaren, gelblichen Glase auflöslich, dessen Farbe unter der Abkühlung beinahe verschwindet. Bei ziemlicher Sättigung kann das Glas milchweifs geflattert werden, u. bei vollkommener Sättigung wird es unter der Abkühlung von selbst emailweifs.	Auf Kohle kommt das kadmiumhaltige Glas zum Kochen. Das Kadmium wird reducirt, d. Metall verflüchtigt sich u. beschlägt die Kohle mit dunkelgelbem Oxyd.	In sehr grofser Menge zum klaren Glase auflöslich, das bei einem starken Zusatze in der Wärme gelblich und nach der Abkühlung farblos erscheint, und, wenn es gesättigt ist, unter der Abkühlung milchweifs wird.	Auf Kohle wird das Kadmium langsam und unvollständig reducirt. Das reducirte Metall beschlägt die Kohle ganz schwach mit dunkelgelbem Oxyd, dessen Farbe nach dem völligen Erkalten erst richtig zum Vorschein kommt. Ein Zusatz von Zinn beschleunigt die Reduction.
10) Bleioxyd, PbO.	Leicht zum klaren, gelben Glase auflöslich, das unter der Abkühlung farblos wird, bei einem grofsen Zusatze unklar geflattert werden kann u. bei einem noch gröfseren Zusatze unter d. Abkühlung von selbst emailgelb wird.	Das oxydhaltige Glas breitet sich auf Kohle aus, wird trübe, kommt zum Kochen, das Blei wird reducirt u. das Gas wird wieder klar; es hält aber schwer, dasselbe zur Perle zu bringen.	Wie zu Borax. Es ist aber eine gröfsere Menge von Oxyd erforderlich, um ein Glas hervorzubringen, das noch warm eine gelbe Farbe besitzt.	Das oxydhaltige Glas wird auf Kohle graulich und trübe. Bei Ueberschuss von Bleioxyd wird die Kohle mit gelbem Oxyd beschlagen. Durch Zinn wird das Glas nie undurchsichtig, sondern nur etwas trüber und dunkler graulich, als ohne Zinn.

Metall-oxyde.	Verhalten zu Borax auf Platindraht: im Oxydationsfeuer.	Verhalten zu Borax auf Platindraht: im Reductionsfeuer.	Verhalten zu Phosphorsalz auf Platindraht: im Oxydationsfeuer.	Verhalten zu Phosphorsalz auf Platindraht: im Reductionsfeuer.
11) Zinnoxyd, SnO_2.	In geringer Menge u. sehr träge zum klaren, farblosen Glase auflöslich, das unter der Abkühlung klar bleibt und auch nicht unklar geflattert werden kann. Ein gesättigtes, ganz kalt gewordenes Glas bis zum schwachen Glühen erhitzt, wird unklar, verliert seine runde Form u. zeigt undeutliche Krystallisation.	Ein wenig oxydhaltiges Glas erleidet keine Veränderung. Aus einem Glase, welches viel Zinnoxyd enthält, kann auf Kohle ein Theil reducirt werden.	In geringer Menge u. sehr träge zum klaren, farblosen Glase auflöslich, das auch unter der Abkühlung klar bleibt.	Das oxydhaltige Glas wird nicht verändert, weder auf Platindraht noch auf Kohle.
12) Wismuthoxyd, Bi_2O_3.	Leicht zum klaren Glase auflöslich, das bei einem geringeren Zusatze warm gelb und nach der Abkühlung farblos wird. Von einem gröfseren Zusatze ist es in der Wärme gelblich roth, wird unter der Abkühlung gelb und nach völligem Erkalten opalartig.	Auf Kohle wird das Glas anfangs grau und trübe, dann fängt es an zu kochen, wobei das Wismuth reducirt wird, u. bekommt endlich die völlige Klarheit wieder. Mit Zinn wird es anfangs grau, dann wird alles Wismuth ausgefällt und das Glas erscheint klar u. farblos.	Eine geringe Menge zum klaren, farblosen Glase löslich. Ein gröfserer Zusatz giebt ein Glas, das in der Wärme gelb u. nach dem Erkalten farblos ist. Bei einem gewissen Zusatze kann das Glas emailweifs geflattert werden; von einem gröfseren Zusatze wird es unter d. Abkühlung von selbst emailweifs.	Auf Kohle, vorzüglich wenn Zinn zugesetzt wird, bleibt das Glas in der Wärme zwar farblos und klar, wird aber unter der Abkühlung schwarzgrau und undurchsichtig.
13) Uranoxyd, U_2O_3.	Verhält sich wie Eisenoxyd. Die Farben sind aber etwas heller. Auch kann das Glas bei starker Sättigung emailgelb geflattert werden.	Giebt dieselben Farben wie Eisenoxyd. Das grüne, bis zu einem gewiss. Grade gesättigte Glas kann schwarz geflattert werden; es wird aber weder emailähnlich, noch krystallinisch. Auf Kohle mit Zinn bekommt d. Glas eine dunkelgrüne Farbe.	Zum klaren, gelben Glase löslich, dessen Farbe unter der Abkühlung gelbgrün wird.	Das oxydhaltige Glas wird schön grün und unter der Abkühlung noch schöner u. reiner grün. Zinn bringt auf Kohle weiter keine Veränderung hervor.

Metalloxyde.	Verhalten zu Borax auf Platindraht		Verhalten zu Phosphorsalz auf Platindraht	
	im Oxydationsfeuer.	im Reductionsfeuer.	im Oxydationsfeuer.	im Reductionsfeuer.
14) Kupferoxyd, CuO.	Färbt ziemlich intensiv. Ein geringer Zusatz giebt ein Glas, das in d. Wärme grün ist und unter der Abkühlung blau wird. Von einem grofsen Zusatze ist das Glas in der Wärme so dunkelgrün, dass es undurchsichtig erscheint; unter der Abkühlung wird es aber durchsichtig und grünlich blau.	Bei einer gewissen Sättigung wird das kupferoxydhaltige Glas bald farblos, aber im Augenblicke des Gestehens nimmt es eine rothe Farbe an und wird undurchsichtig. Durch anhaltendes Feuer wird das Kupfer auf Kohle metallisch ausgefällt u. das Glas wird farblos. Durch Zusatz von Zinn wird das Glas unter der Abkühlung braunroth u. undurchsichtig.	Wird von derselben Menge Oxyd nicht so stark gefärbt als Borax. Ein geringer Zusatz giebt ein warm grünes, kalt blaues Glas. Ein grofser Zusatz warm ein schön grünes Glas, das unter der Abkühlung ebenfalls blau wird. Von einem sehr grofsen Zusatze ist das Glas in der Wärme undurchsichtig und nach dem Erkalten grünlich blau.	Ein ziemlich gesättigtes Glas bekommt bei gutem Feuer eine ganz dunkelgrüne Farbe u. wird unter der Abkühlung in dem Augenblicke, als es gesteht, undurchsichtig braunroth. Ein sehr wenig Oxyd enthaltendes Glas auf Kohle, mit Zinn behandelt, wird unter der Abkühlung ebenfalls undurchsichtig braunroth.
15) Quecksilberoxyd, HgO.	0	0	0	0
16) Silberoxyd, AgO.	Wird zum Theil aufgelöst, zum Theil auch reducirt. Das Glas wird unter der Abkühlung nach der ungleichen Menge des aufgelösten Oxydes milchweifs oder opalartig. Metallisches Silber, mit Borax geschmolzen, giebt dasselbe Glas.	Auf Kohle wird das oxydhaltige Glas anfangs graulich von zertheiltem reducirten Silber, später aber klar u. farblos, wenn das Silber ausgefällt und zum Korne geschmolzen ist.	Sowohl d. Oxyd, als das metallische Silber giebt ein gelbliches Glas, das von einem gröfseren Silbergehalte opalfarben wird und gegen das Tageslicht gelblich u. gegen Feuerschein röthlich erscheint.	Wie zu Borax.
17) Platinoxyd, PtO_2. 18) Palladiumox., PdO_2. 19) Rhodiumoxyd, R_2O_3. 20) Iridiumsesquiox., Ir_2O_3. 21) Rutheniumoxyd, Ru_2O_3.	Werden, ohne sich aufzulösen, reducirt; das reducirte Metall kann aber selbst auf Kohle nicht zum Korne vereinigt werden.	Eben so.	Wie zu Borax.	Eben so.

Metalloxyde.	Verhalten zu Borax auf Platindraht im Oxydationsfeuer.	Verhalten zu Borax auf Platindraht im Reductionsfeuer.	Verhalten zu Phosphorsalz auf Platindraht im Oxydationsfeuer.	Verhalten zu Phosphorsalz auf Platindraht im Reductionsfeuer.
22) Osmiumox., OsO_2.	0	0	0	0
23) Goldoxyd, Au_2O_3.	Wird, ohne sich aufzulösen, reducirt und kann auf Kohle zum Goldkorne geschmolzen werden.	Eben so.	Wie zu Borax.	Eben so.
24) Titansäure, $Ti\,O_2$.	Leicht zu klarem Glase löslich, das von einem geringen Zusatze in der Wärme farblos, bei gröfserem Zusatze aber gelb und nach dem Erkalten farblos ist. Bei einem gewissen Zusatze kann es emailweifs geflattert werden und von einem grofsen Zusatze wird es von selbst emailweifs unter der Abkühlung.	Bei einem geringen Zusatze wird das Glas gelb, bei einem gröfseren dunkelgelb bis braun. Ein gesättigtes Glas kann emailblau geflattert werden.	Leicht zum klaren Glase löslich, das von einem gewissen Zusatze in d. Wärme gelb und nach dem Erkalten farblos ist.	Das im Oxydationsfeuer behandelte Glas verändert sich so: dass es in der Wärme gelb aussieht, unter der Abkühlung sich aber röthet und eine schöne violette Farbe annimmt. Von einem zu grofsen Zusatze wird die Farbe so tief, dass das Glas undurchsichtig, aber nicht emailähnlich wird. War die Titansäure nicht frei von Eisen, so wird das Glas unter der Abkühlung braungelb bis braunroth. Ein Zusatz von Zinn schafft die Farbe des Eisens fort und das Glas erscheint violett.
25) Tantalsäure, TaO_3.	Leicht zu einem klaren, farblosen Glase auflöslich, das bei einem gewissen Zusatze unklar geflattert werden kann und bei einem gröfseren Zusatze unter der Abkühlung von selbst emailweifs wird.	Wie im Oxydationsfeuer.	In grofser Menge zum klaren Glase löslich, das bei einem sehr starken Zusatze in der Wärme gelblich erscheint, unter der Abkühlung aber farblos wird.	Das im Oxydationsfeuer gebildete Glas erleidet keine Veränderung; auch wird es nach H. Rose bei einem Zusatze von Eisenvitriol nicht blutroth.

Metalloxyde.	Verhalten zu Borax auf Platindraht: im Oxydationsfeuer.	Verhalten zu Borax auf Platindraht: im Reductionsfeuer.	Verhalten zu Phosphorsalz auf Platindraht: im Oxydationsfeuer.	Verhalten zu Phosphorsalz auf Platindraht: im Reductionsfeuer.
26) Niobsäure.	Verhält sich wie Tantalsäure, nur kann das Glas erst bei einem gröfseren Zusatze unklar geflattert werden. Bei einem noch gröfseren Zusatze erscheint das Glas in der Wärme klar und gelblich, wird aber unter der Abkühlung unklar und beim völligen Erkalten weifs.	Ein im Oxydationsfeuer gebildetes Glas, welches unter der Abkühlung opalisirt, wird im Reductionsfeuer wieder klar. Bei einem stärkeren Zusatze wird es unter der Abkühlung trübe u. blaulich grau. Bei einem sehr starken Zusatze wird es ganz unklar und blaulich grau.	In grofser Menge zum klaren, farblosen Glase auflöslich.	Bei einem nicht zu starken Zusatz wird das Glas nicht verändert; bei einem stärkeren Zusatze wird es violett; bei einem noch stärkeren Zusatze wird es schön und rein blau (wie von Wolframsäure), und wenn zu diesem letzteren Glase etwas Eisenvitriol gesetzt wird, so wird es tief blutroth. (Bei einem Zusatze von Eisenoxyd erscheint die Perle in der Wärme dunkelgelb und nach der Abkühlung blofs hellgelb.)
27) Pelopsäure.	Verhält sich wie Tantalsäure.	Ein so weit gesättigtes Glas, dass es unter der Abkühlung von selbst unklar wird, nimmt eine graulichweifse Farbe an.	In grofser Menge zum klaren, farblosen Glase auflöslich.	Bei hinreichend starkem Zusatze wird das Glas braun, mit einem Stich ins Violette. (Die braune Farbe kann sehr leicht auf Kohle hervorgebracht werden.) Durch einen Zusatz von Eisenvitriol wird die Perle blutroth.
28) Antimonoxyd, SbO_3.	In grofser Menge zum klaren Glase auflöslich, das in der Wärme gelblich erscheint, unter der Abkühlung aber fast ganz farblos wird. Auf Kohle kann das aufgelöste Oxyd ver-	Das im Oxydationsfeuer nur kurze Zeit behandelte Glas wird graulich u. trübe von reducirten Antimontheilen; diese verflüchtigen sich aber und das Glas wird	Unter Kochen zum klaren, in d. Wärme nur schwach gelblich erscheinendem Glase auflöslich.	Auf Kohle wird das gesättigte Glas anfangs trübe, später aber wieder klar, indem das Antimon reducirt u. verflüchtigt wird. Durch Zinn wird das Glas grau von

Metall-oxyde.	Verhalten zu Borax auf Platindraht: im Oxydationsfeuer.	Verhalten zu Borax auf Platindraht: im Reductionsfeuer.	Verhalten zu Phosphorsalz auf Platindraht: im Oxydationsfeuer.	Verhalten zu Phosphorsalz auf Platindraht: im Reductionsfeuer.
	blasen werden, so dass ein Zusatz von Zinn dann keine Veränderung hervorbringt.	klar. Mit Zinn wird das Glas aschgrau bis schwarz, je nachdem es wenig oder viel Oxyd enthält.		reducirtem Antimon, nach längerem Blasen aber wieder klar. Auch wenn das Glas sehr wenig Oxyd enthält, bringt Zinn eine grauliche Trübung hervor.
29) Wolframsäure, WO_3.	Leicht zum klaren, farblosen Glase löslich. Bei einem grofsen Zusatze ist das Glas warm gelb, bei gröfserem Zusatze kann es emailartig geflattert werden, und bei noch mehr wird es unter der Abkühlung von selbst emailweifs.	Bei einem geringen Zusatze wird das Glas nicht verändert, bei einem gröfseren wird es gelb, bei einem noch gröfseren in der Wärme dunkelgelb und unter der Abkühlung gelblich braun. Auf Kohle erfolgt diese Reaction mit einer geringen Menge. Zinn bringt bei nicht zu grofser Sättigung dunklere Farben hervor.	Zu klarem, farblosem Glase auflöslich, das erst bei starker Sättigung in der Wärme gelb erscheint.	Das Glas wird rein blau. Enthält die Wolframsäure Eisen, so wird das Glas unter der Abkühlung braunroth (blutroth), wie von eisenhaltiger Titansäure. Durch Zinn wird das eisenhaltige Glas blau; ist aber der Eisengehalt bedeutend, so wird es grün.
30) Molybdänsäure, MoO_3.	Zum klaren Glase auflöslich, das von einem grofsen Zusatze in der Wärme gelb und nach dem Erkalten farblos, von einem noch gröfseren Zusatze in d. Wärme dunkelgelb und beim Erkalten opalartig wird. Ein noch gröfserer Zusatz giebt ein in der Wärme dunkelrothes u. nach d. Erkalten emailblaulichgraues Glas.	Das im Oxydationsfeuer behandelte Glas wird bei nicht zu grofsem Zusatz braun und bei einem gröfseren ganz undurchsichtig. In gutem Feuer wird Molybdänoxyd abgeschieden, welches in Form v. schwarzen Flöckchen in dem gelblich gewordenen Glase zu sehen ist. Erscheint das Glas undurchsichtig, so muss man es mit der Pincette breit drücken.	Zum klaren Glase löslich, das von einem mäfsigen Zusatze in der Wärme gelbgrün ist und unter der Abkühlung beinahe farblos wird. Auf Kohle wird das Glas ganz dunkel und nach der Abkühlung schön grün.	Das Glas wird ganz dunkel schmutzig grün gefärbt, bekommt aber nach der Abkühlung eine schöne grüne Farbe, ähnlich wie vom Chromoxyd. Auf Kohle verhält es sich ebenso. Zinn färbt die grüne Farbe etwas dunkler.

Metalloxyde.	Verhalten zu Borax auf Platindraht		Verhalten zu Phosphorsalz auf Platindraht	
	im Oxydationsfeuer.	im Reductionsfeuer.	im Oxydationsfeuer.	im Reductionsfeuer.
31) Vanadinsäure, VO_3.	Zum klaren Glase auflöslich, das von einem geringen Zusatze farblos und von einem gröfseren gelb ist.	Das stark gelb gefärbte Glas verändert sich so: dass es noch heifs bräunlich erscheint u. unter der Abkühlung schön chromgrün wird.	Wie zu Borax.	Wie zu Borax.
32) Chromoxyd, CrO_3.	Färbt intensiv, löst sich aber träge. Von einem geringen Zusatze erscheint das Glas warm gelb, kalt gelbgrün; von einem gröfseren Zusatze warm dunkelroth, unter der Abkühlung gelb, und wenn es kalt ist, schön grün, jedoch etwas gelblich.	Das wenig gesättigte Glas ist warm und kalt schön grün. — Von einem gröfseren Zusatze ist es dunkler oder rein smaragdgrün. Zinn bringt keine Veränderung hervor.	Zum klaren Glase auflöslich, das in der Wärme röthlich ist, unter der Abkühlung aber schmutzig grün wird und nach völligem Erkalten schön grün erscheint.	Wie im Oxydationsfeuer. Die Farben erscheinen aber etwas dunkler; ebenso auch mit Zinn.
33) Arsenige Säure, AsO_3.	0	0	0	0
34) Tellurige Säure, TeO_2.	Zum klaren, farblosen Glase auflöslich, das auf Kohle grau und unklar von reducirten, fein zertheilten Metalltheilen wird.	Eben so.	Wie zu Borax.	Eben so.

7) **Prüfung mit Soda.** Der zu prüfende Körper wird im gepulverten Zustande mit Soda gemengt, das Gemenge etwas angefeuchtet und auf Kohle gestrichen. Zuerst erhitzt man schwach, nach Verdunstung der Feuchtigkeit aber steigert man die Temperatur zur möglichst gröfsten Höhe. Man hat hierbei zu beobachten: 1) ob der so behandelte Körper mit Soda unter Aufbrausen zusammenschmilzt, oder 2) ob derselbe hierbei reducirt wird, oder endlich 3) ob keines von beiden geschieht, in welchem Falle die geschmolzene Soda allmälig von der Kohle (auf welcher man die Erhitzung vornimmt) eingesogen wird und den betreffenden Körper unverändert zurücklässt. — Ein **Zusammenschmelzen mit Soda unter Aufbrausen** zeigen Kieselerde, Titansäure, Wolframsäure und Molybdänsäure. Kieselerde und Titansäure schmelzen hierbei zur Perle. Aber nur erstere giebt (wenn man nicht zu viel Soda angewendet hat) eine auch bei der Abkühlung durchsichtig

bleibende Perle, während die Probe der letzteren beim Erkalten undurchsichtig und krystallinisch wird. Wolframsäure und Molybdänsäure werden als wolframsaures und molybdänsaures Natron von der Kohle eingesogen. Noch ist zu bemerken, dass Baryt- und Strontianerdesalze mit Soda zu einer Verbindung zusammenschmelzen, welche ebenfalls in die Kohle geht. Eine Reduction durch Soda auf Kohle, unter Einwirkung der Reductionsflamme, wird hervorgebracht bei allen Oxyden edler Metalle, sowie ferner bei den Oxyden von: Molybdän, Wolfram, Antimon, Arsen, Tellur, Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Zinn, Blei, Zink, Kadmium, Nickel, Kobalt und Eisen. Arsen und Quecksilber verflüchtigen sich sogleich und hinterlassen zuweilen kaum einen deutlichen Beschlag auf der Kohle. Antimon, Tellur, Wismuth, Blei, Zink und Kadmium werden theilweise verflüchtigt und bilden deutliche Beschläge. Die nicht verflüchtigten reducirten Metalle findet man in geschmolzenem oder ungeschmolzenem Zustande in der Soda. Man erkennt sie am besten, wenn man das ganze mit Soda durchschmolzene Kohlenstück losbricht, es in einem Achatmörser pulvert und die zerriebene Masse vorsichtig einer Schlämmung unterwirft. Die geschmolzenen geschmeidigen Metalle bleiben hierbei als breit gedrückte Stückchen und Flitterchen, die ungeschmeidigen als metallisch glänzendes Pulver zurück. An der Stelle der Soda bedient man sich, nach Plattner, für schwer reducirbare Metalloxyde besser des neutralen oxalsauren Kali's — Eine besondere Anwendung findet die Soda ferner zur Auffindung von Mangan, namentlich sehr kleiner Mengen desselben. Wird nämlich eine manganhaltige Substanz mit Soda — oder, noch besser, mit Soda und etwas Salpeter gemengt — auf Platinblech oxydirend zusammengeschmolzen, so erhält man eine durch mangansaures Natron grün gefärbte Masse, die nach der Abkühlung blaugrün (türkisfarben) erscheint.

8) Anstellung einiger Versuche, welche die Nachweisung gewisser einzelner Stoffe zum Zwecke haben. Zu diesen Stoffen gehören vorzugsweise folgende: Kali. In kalihaltigen Substanzen, welche zugleich soviel Natron oder Lithion enthalten, dass die Reaction des Kalis auf die blaue Löthrohrflamme (s. Prüfung in der Platinzange) dadurch verdeckt wird, kann der Kaligehalt — wenn er hinreichend beträchtlich ist — dadurch nachgewiesen werden, dass man in einer durch Nickeloxydul bräunlich gefärbten Boraxperle eine Quantität der zu prüfenden Substanz auflöst und die Farbe beobachtet, welche alsdann die Boraxperle nach dem Erkalten zeigt. Eine mehr oder weniger bläuliche Farbe deutet auf Kali. Da diese Reaction natürlich von der Menge der zugesetzten kalihaltigen Substanz abhängig seyn muss, so ist beim Nichterscheinen der Reaction diese Menge nach und nach zu vermehren. Zum Erhitzen der am Platindrahte befindlichen Boraxperle darf man sich nur der Oxydationsflamme bedienen. — Lithion. Silicate, welche nur wenig Lithion enthalten, wie namentlich der Lithionturmalin und manche Skapolithe, färben die äufsere Flamme fast gar nicht oder nur sehr undeutlich roth. In diesem Falle muss man die von Turner angegebene Methode anwenden, nach welcher man noch einen ziemlich geringen Gehalt an Lithion auffinden kann. Das Verfahren ist folgendes: Man macht das möglichst fein gepulverte Silicat mit einem Gemenge von 1 Theile Flussspath und $1\frac{1}{2}$ Theile doppelt schwefelsaurem Kali und ein wenig Wasser zu einem Teige, streicht diesen in das Oehr eines Platindrahtes und schmilzt das Gemenge inner-

halb der blauen Flamme zusammen, wobei man auf die Färbung der äufseren Flamme genau mit Acht giebt. Nach Merlet muss man zu 1 Thl. des gepulverten Silicates 2 Thle. von dem Gemenge nehmen, wenn die Reaction auf Lithion ganz sicher seyn soll. Enthält das Silicat eine geringe Menge von Lithion, so wird die äufsere Flamme davon roth gefärbt, jedoch nicht so intensiv, sondern das Roth hat eine starke Neigung in das Violette vom Kali. Ist das Silicat frei von Lithion, so entsteht blofs eine violette Färbung vom Kali. Ist das Silicat nicht frei von Natron, so kann man auf eine deutliche Reaction auf Lithion sich keine sichere Rechnung machen. Enthält das Silicat Borsäure, wie z. B. der Turmalin, so entsteht anfangs eine grüne Färbung in der äufseren Flamme, welche das Daseyn der Borsäure anzeigt, später aber eine mehr oder weniger intensiv rothe vom Lithion. — Borsäure. Turner hat für die Probe auf Borsäure in Salzen und Mineralien folgendes Verfahren angegeben: Man pulverisirt die zu prüfende Substanz möglichst fein, vermengt das Pulver mit einem Theile eines Flusses, der aus $4\frac{1}{2}$ Thln. doppelt schwefelsauren Kalis und 1 Thl. fein gepulverten, völlig borsäurefreien Flussspathes besteht, nebst wenig Wasser zu einem Teige, streicht diesen in das Oehr eines Platindrahtes und schmilzt ihn innerhalb der blauen Flamme zusammen. Während die Masse schmilzt, bildet sich Fluorborsäure, die ausgetrieben wird und dabei die äufsere Flamme rund herum hochgelblich grün (zeisiggrün) färbt. Die grüne Färbung der Flamme dauert jedoch nur so lange, als sich Fluorborsäure verflüchtigt. Man muss daher bei einem geringen Gehalt an Borsäure genau Acht haben, weil die Färbung der äufseren Flamme, während die Stoffe auf einander einwirken, oft nur einige Augenblicke dauert. Nach Merlet muss man zu 1 Thl. der zu prüfenden Substanz 3—4 Thle. von dem Flusse nehmen, um ein sicheres Resultat zu bekommen. — Salpetersäure. Salpetersaure Salze in einem Glaskolben erhitzt, entwickeln erst Sauerstoff und dann salpetrige Säure, welche letztere sowohl an ihrer gelben Farbe, als am Geruche erkannt werden kann. Kalisalpeter und Natronsalpeter detoniren, wenn man sie auf Kohle erhitzt. Ein geringer Gehalt an Salpetersäure lässt sich auf die Weise erkennen, dass man die zu prüfende Substanz mit etwas mehr als der gleichen Menge doppelt schwefelsauren Kalis mengt und das Gemenge im Glaskolben erhitzt. Die Farbe des ausgetriebenen salpetrigsauren Gases nimmt man am deutlichsten wahr, wenn man von oben in den Kolben sieht, also eine möglichst dicke Schicht der gemengten Gase betrachtet. — Schwefelsäure und Schwefel. In schwefelsauren Salzen, Schwefelmetallen und überhaupt in allen schwefelhaltigen Substanzen lässt sich selbst ein höchst geringer Schwefelgehalt dadurch nachweisen, dass man die betreffende Substanz mit etwa 2—3 Thln. Soda oder, nach Plattner, mit eben so viel neutralem oxalsaurem Kali (von welchem man sicher ist, dass es keine Schwefelsäure enthält) mengt und das Gemenge auf Kohle reducirend schmilzt. Die erkaltete geschmolzene Masse, nebst der von ihr durchdrungenen Kohle, wird darauf losgebrochen, auf ein Stück blankes Silberblech gelegt und befeuchtet. Ist Schwefel vorhanden und hat sich folglich Schwefelnatrium gebildet, so erscheint nach kürzerer oder längerer Zeit ein schwarzer oder brauner Fleck (Schwefelsilber) auf dem Silberbleche. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass Selen dieselbe Reaction hervorbringt. Um mit Sicherheit aufzufinden, ob in einem Minerale der Gehalt an Schwe-

fel einem beigemengten oder beigemischten Schwefelmetalle oder einem schwefelsauren Salze angehöre, verfährt man nach v. Kobell[1]) folgendermaafsen. Man schmilzt die zu prüfende Substanz im fein gepulverten Zustande mit Kalihydrat im Platinlöffel vor dem Löthrohre. Den Platinlöffel mit dem Flusse stellt man nebst einem Streifchen Silberblech in ein kleines Porcellangefäfs mit Wasser und beobachtet, während die geschmolzene Masse sich auflöst, ob das Silber sich schwärzt oder ob es, selbst nach Verlauf einer längeren Zeit, blank bleibt. Im ersten Falle enthält die Substanz ein Schwefelmetall, wie z. B. der Hauyn, Helvin etc.; im letzteren — wenn man sich nämlich auf Kohle mit Soda von einem Schwefelgehalt überzeugt hat — ein schwefelsaures Salz. Dass in letzterem Falle die Substanz völlig frei von jedem reducirend wirkenden Gemengtheile seyn muss, versteht sich von selbst.— Fluorwasserstoffsäure und Fluor. Kommt die Fluorwasserstoffsäure in geringer Menge mit schwächeren Basen und zugleich mit einer geringen Portion von Wasser in Mineralien vor, so braucht man, nach Berzelius, die Probe nur in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre zu erhitzen, in deren offenes Ende man ein befeuchtetes Fernambukpapier eingeschoben hat. Indem nun durch die Hitze kieselhaltige Fluorwasserstoffsäure ausgetrieben wird, setzt sich in der Glasröhre, nicht weit von der Probe, ein Ring von Kieselerde ab und das eingeschobene Ende des Fernambukpapiers wird von entweichender Fluorwasserstoffsäure strohgelb gefärbt. Diese Reaction zeigt sich noch, wenn z. B. im Glimmer der Gehalt an Fluorwasserstoffsäure nur $^3/_4$ Proc. beträgt. — Zeigt die Substanz, sie bestehe entweder in einem Minerale oder in einer Schlacke, in der zugeschmolzenen Glasröhre weder auf dem Glase noch an dem eingeschobenen Fernambukpapiere eine Reaction auf Fluorwasserstoffsäure, so stellt man die Probe, nach Berzelius, auf folgende Weise an: Man mengt die zu prüfende Substanz im fein gepulverten Zustande mit vorher auf Kohle geschmolzenem Phosphorsalze, welches dann ebenfalls gepulvert worden ist, und erhitzt das Gemenge an dem einen Ende einer offenen Glasröhre so, dass ein Theil von dem Luftstrome der Flamme in die Röhre getrieben wird. Dadurch wird bei Mineralien, die frei von Kieselerde sind, wasserhaltige Fluorwasserstoffsäure gebildet, die in der Röhre hinstreicht und sowohl an ihrem eigenthümlichen stechenden Geruch, als auch daran erkannt werden kann, dass das Glas inwendig angegriffen und seiner ganzen Länge nach matt wird, vorzüglich an solchen Stellen, wo sich Feuchtigkeit absetzt. Bringt man mit der ausstreichenden sauren Luft ein befeuchtetes Fernambukpapier in Berührung, so wird dieses gelb, wodurch ebenfalls die Gegenwart von Fluorwasserstoffsäure angezeigt wird. Enthält die Substanz Kieselerde, so wird Fluorkiesel ausgeschieden, welche Verbindung aber durch das bei der Verbrennung des Kohlenwasserstoffes des Oeles sich bildende Wasser zerlegt wird, worin die ausgeschiedene Kieselsäure aufgelöst bleibt. Sowie nun das in der Glasröhre sich condensirende Wasser nach und nach durch die durchströmenden warmen Verbrennungsproducte verdampft wird, bleibt Kieselsäure zurück, die man deutlich sehen kann. Wäscht man die Röhre mit Wasser und trocknet sie, so bemerkt man zuweilen, dass selbst das Glas von Fluorwasserstoffsäure angegriffen ist, indem es an manchen Stellen ganz matt erscheint. Ein

[1]) Journal für prakt. Chemie. Bd. XXXVI, S. 308.

vor dem Beginn der Probe in die Röhre eingeschobenes befeuchtetes Fernambukpapier wird ebenfalls gelb gefärbt — Da man bei einer solchen Probe eine so starke Hitze geben muss, dass das Gemenge zum Schmelzen kommt, so geschieht es bei Anwendung einer dünnen Glasröhre sehr leicht, dass diese erweicht, sich zusammenzieht und man deshalb das Blasen unterbrechen muss. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes befestigt Smithson an dem einen Ende der Glasröhre mittelst eines Metalldrahtes ein Platinblech so, dass dasselbe eine halbe Röhre oder gleichsam einen Canal aufserhalb der Glasröhre bildet. Die Probe wird nun in diesen offenen Canal gelegt und darauf geblasen, so dass das Product des Blasens in die Glasröhre hineingetrieben wird. Man kann auch das Befestigen des Platinbleches mit einem Metalldrahte umgeben, wenn man ein dünnes Platinblech, das an zwei gegenüber stehenden Seiten etwas beschnitten ist, zusammenrollt und so in die Glasröhre einschiebt, wie es beistehende Fig. 281 zeigt. Man hat dabei den Vortheil,

Fig. 281.



dass die Probe während des Schmelzens gar nicht mit dem Glase in Berührung kommt. Ich habe auf diese Weise stets befriedigende Resultate erhalten, sowohl bei Mineralien, in denen Fluor entweder einen Haupt- oder nur einen zufälligen Bestandtheil ausmacht, als auch bei Schlacken. — Auch kann man, nach Merlet, Substanzen, wenn sie nicht zu wenig Fluor enthalten, auf die Weise prüfen, dass man die fein gepulverte Probe mit gleichen Theilen (nach Berzelius mit ihrem vierfachen Gewicht) geschmolzenem doppelt schwefelsaurem Kali in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre entweder in der Spiritusflamme oder mit Hülfe des Löthrohres so stark erhitzt, dass sich Schwefelsäure zu entwickeln anfängt. Die Erhitzung darf aber nicht vom Boden aus geschehen, sondern von oben herein, weil sonst leicht ein Aufstofsen der ganzen Masse stattfindet. Der leere Theil der Röhre wird dabei mit Kieselsäure mehr oder weniger stark belegt, welche sich aus dem Fluorkieselgase absetzt. Man schneidet die Röhre dicht über der geschmolzenen Masse ab, spült sie im Innern aus und trocknet sie mit Fliefspapier. Bei einem bedeutenden Gehalte an Fluor erscheint die Glasröhre von unten herauf ganz matt, bei einem geringen Gehalt zeigen sich jedoch nur hier und da matte Stellen. — Zur Auffindung sehr geringer Mengen von Fluorwasserstoffsäure steht indess diese Probe der vorhergehenden, mit Phosphorsalz in der offenen Glasröhre, nach. — Chlorwasserstoffsäure und Chlor. Nach Berzelius findet man das Chlor in seinen Verbindungen auf folgende Weise: Man löst am Platindraht in Phosphorsalz mit Hülfe der Oxydationsflamme soviel Kupferoxyd auf, bis sich eine beinahe undurchsichtige Perle gebildet hat. An die noch flüssige Perle hängt man einen Theil der zu prüfenden Substanz und erhitzt beides mit der Reductionsflamme. Enthält die Substanz Chlor, so umgiebt sich die Perle mit einer schönen blauen, in die Purpurfarbe sich ziehenden Flamme, und dies dauert so lange, als noch etwas Chlor übrig ist. Ein neuer Zusatz von der Substanz bringt dieselbe Reaction hervor. Aufser Brom bringt keine von den im Mineralreiche vorkommenden Säuren eine ähnliche Flamme hervor. — Ein zweites, ebenfalls von Berzelius erwähntes Verfahren, das Chlor in Chlormetallen aufzufinden, die in Wasser löslich sind, ist das, dass man auf ein blankes Silberblech etwas schwefelsaures Eisenoxydul oder schwe-

felsaures Kupferoxyd legt, einen Tropfen Wasser darauf tröpfelt und das Chlormetall hineinlegt, worauf das Silber nach einer Weile sich mit der schwarzen Farbe schwärzt, die man auf Broncearbeiten findet. Auch kann man auf dieselbe Weise, nach Merlet, solche Chlormetalle auf Chlor untersuchen, die in Wasser unauflöslich sind, wenn man sie vorher am Platindrahte mit ein wenig Soda zusammenschmilzt, um auflösliches Chlornatrium zu bilden. — Bromwasserstoffsäure und Brom. Nach Berzelius geben Brommetalle mit Phosphorsalz und Kupferoxyd, sowie auch mit Kupfervitriol auf Silberblech, dieselben Reactionen wie die Chlormetalle; aber die blaue Farbe, welche die äufsere Flamme annimmt, zieht sich nicht ins Purpurfarbene, sondern ins Grüne, vorzüglich an den Kanten. — Um mit Sicherheit die Brommetalle von den Chlormetallen zu unterscheiden, schmilzt man sie, nach Berzelius, im Glaskolben mit doppelt schwefelsaurem Kali. Es entwickelt sich dabei Brom und schweflige Säure und der Kolben füllt sich mit rothgelben Dämpfen an, die deutlich an ihrem widerlich chlorgasähnlichen Geruch erkannt werden können, ungeachtet sie mit schwefliger Säure gemengt sind. — Ist in irgend einer Substanz Brom nur in geringer Menge enthalten und man wendet vorstehendes Verfahren an, so muss man nach der Schmelzung sogleich durch den Hals in den ausgeblasenen Theil des Kolbens sehen, damit man die gefärbten Bromdämpfe in einem kleinen Raume betrachtet, im Fall der Kolben frei davon zu seyn scheint, wenn man ihn von der Seite ansieht. — Enthält die Substanz zugleich Chlor, so wird dasselbe zwar ebenfalls dampfförmig ausgeschieden, aber dessen gelbe Farbe ist in kleinen Mengen kaum wahrzunehmen. Enthält die Substanz auch Jod, so bekommt man ein Gemenge von gelben Bromdämpfen mit violetten Joddämpfen. — Jodwasserstoffsäure und Jod. Nach Berzelius ertheilen Jodmetalle, wenn sie mit einer kupferoxydhaltigen Phosphorsalzglasperle geprüft werden, der äufseren Löthrohrflamme eine schöne, intensiv grüne Färbung. Werden Jodmetalle mit doppelt schwefelsaurem Kali in einem Glaskolben zusammengeschmolzen, so entweicht das Jod, welches sich theils sublimirt, theils auch den Kolben mit violetten Dämpfen anfüllt, während zugleich schweflige Säure entweicht. — Um in Salzsoolen, die durch Abdampfen von ihrem Kochsalzgehalt fast ganz befreit sind, einen geringen Gehalt von Jod aufzufinden, wendet man in der Regel eine Auflösung von Stärkemehl in siedendem Wasser (Kleister) und Chlorwasser an, indem sich eine unauflösliche Verbindung bildet, die eine ausgezeichnet schöne blaue Farbe besitzt. Heine wendet indess mit besserem Erfolge an der Stelle des Chlorwassers Salpetersäure an und verfährt dabei auf folgende Weise: In die auf Jod zu untersuchende neutrale Flüssigkeit wird eine geringe Menge einer Auflösung von Stärkemehl in heifsem Wasser mit Hülfe eines Glasstabes eingerührt, hierauf ein Paar Tropfen Salpetersäure zugesetzt und das Ganze nochmals umgerührt. Enthält die Soole Jod, selbst nur in sehr geringer Menge, so entsteht sofort eine intensiv blaue Färbung. — Kieselerde. Der Kieselerdegehalt von Silicaten lässt sich am einfachsten dadurch nachweisen, dass man dieselben — nicht in Pulverform, sondern in kleinen Stücken oder Splittern — in einer Phosphorsalzperle erhitzt. Hierbei scheidet sich die in Phosphorsalz fast ganz unlösliche Kieselerde aus und bildet eine mehr oder weniger durchscheinende Masse von der Gestalt des angewendeten Stückes, ein sogenanntes Kieselskelett.

IV. Die quantitative Löthrohrprobe.

Wie schon oben bemerkt, kann dieser in Plattner's hier oft citirtem und benutztem Werke sehr gründlich abgehandelte Theil der Löthrohrprobirkunst für uns kein Gegenstand näherer Betrachtung seyn. Nur soviel sey erwähnt, dass Plattner dahin gelangt ist, quantitative Löthrohrproben — aufser für Silber — auch für Gold, Kupfer, Blei, Zinn, Nickel, Kobalt und Eisen ausfindig zu machen. Zur genauen Ausführung der quantitativen Löthrohrproben gehört eine bedeutend gröfsere Uebung und Geschicklichkeit, als zu der der qualitativen. Nur selten werden Chemiker hinreichende Zeit auf Erlangung dieser Geschicklichkeit verwenden können, und es wird daher den Dokimasten vom Fache überlassen bleiben müssen, auf diesem Wege genaue quantitative Proben auszuführen. *Th. S.*

Löthrohrgebläse sind mechanische Vorrichtungen, welche zum Hervorbringen einer Löthrohrflamme ohne Beihülfe der menschlichen Lunge dienen, zum Theil aber zugleich auch die Erzeugung eines beträchtlich höheren Hitzgrades zum Zwecke haben, als sich durch eine gewöhnliche Löthrohrflamme erreichen lässt. Versteht man unter Löthrohrgebläsen — was eigentlich am richtigsten ist — nur die Gebläse-Vorrichtungen selbst, so zerfallen dieselben in zwei Classen, nämlich in gewöhnliche Balgen-Gebläse und in Gasometer-Gebläse. Unter letzteren mögen hier alle diejenigen Gebläse-Vorrichtungen begriffen werden, welche ganz nach dem Principe eines Gasometers (s. Gase, Auffangen und Aufbewahren derselben) construirt sind. Mit dem Gebläse ist ein biegsamer Schlauch von Gummi elasticum, Gutta Percha oder dergleichen verbunden, an dessen freiem Ende sich die Löthrohrspitze befindet. In der Regel aber umfasst man mit der Benennung »Löthrohrgebläse« den ganzen zur Hervorbringung einer Löthrohrflamme erforderlichen Apparat. Solchenfalls lassen sich dieselben in folgende Abtheilungen bringen.

1) Löthrohrgebläse, bei denen ein Strom von atmosphärischer Luft oder Sauerstoff durch eine Dochtflamme oder auf glühende Kohle geblasen wird.

2) Löthrohrgebläse, welche einen Strom brennbaren Gases oder brennbaren Dampfes durch eine Dochtflamme blasen.

3) Löthrohrgebläse, bei denen ein Strom von atmosphärischer Luft oder Sauerstoff durch eine Gasflamme geblasen wird.

4) Löthrohrgebläse, welche ein Gemenge von atmosphärischer Luft oder Sauerstoff mit einer brennbaren Gasart oder einem brennbaren Dampfe ausblasen, so dass die Verbrennung des angezündeten ausströmenden Gasgemenges allein durch den in letzterem enthaltenen Sauerstoff bewirkt wird.

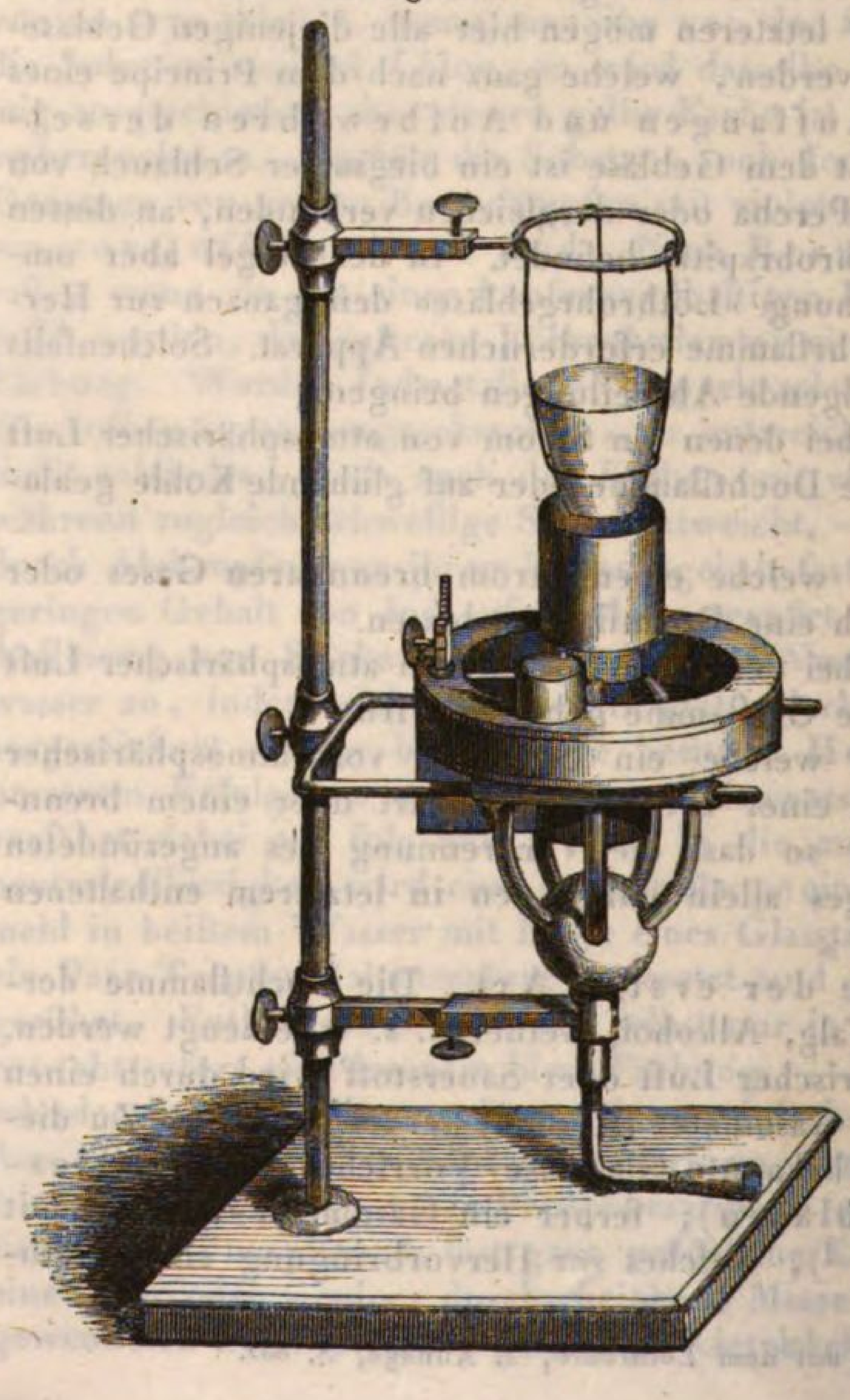
Löthrohrgebläse der ersten Art. Die Dochtflamme derselben kann durch Oel, Talg, Alkohol, Aether u. s. w. erzeugt werden. Der Strom von atmosphärischer Luft oder Sauerstoff wird durch einen Blasebalg oder durch ein Gasometer (s. oben) hervorgebracht. Zu diesen Gebläsen gehört die bekannte Glasblase-Vorrichtung, der Glasblase-Tisch (s. Glasblasen); ferner ein Gasometer-Gebläse, mit beweglichem Luftbehälter [1]), welches zur Hervorbringung einer Löth-

[1]) Plattner's Probirkunst mit dem Löthrohre, 2. Auflage, S. 632.

rohrflamme für die gewöhnlichen chemischen Zwecke (s. Löthrohr) anwendbar ist. Dasselbe kann jedoch nur als eine Aushülfe für brustschwache Löthrohrbläser betrachtet werden, da es fast unmöglich ist, die mittelst desselben erzeugte Flamme so zweckmäfsig zu dirigiren, wie es bei der geschickten Handhabung eines durch den menschlichen Athem gespeisten Löthrohrs erreicht werden kann.

Es bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung, dass sich durch Löthrohrgebläse dieser Art, wenn sie mit atmosphärischer Luft gespeist werden, kein höherer Hitzgrad (pyrometrischer Wärme-Effect) erzielen lässt, als durch das gewöhnliche Löthrohr. Der Vortheil liegt hier also blofs in der Schonung der menschlichen Lungen und, beim Glasblasetisch, in dem gröfseren Volumen der Flamme. Wendet man dagegen einen Strom von Sauerstoff an — indem man die betreffenden Gebläse zuvor mit dieser Gasart füllt —, so wird allerdings eine bedeutend höhere Temperatur entstehen, aber dennoch nicht ganz derjenige Hitzgrad erreicht werden, welcher der Verbrennung von Oel, Talg, Alkohol, Aether u. s. w. in reinem Sauerstoffgas entspricht (s. Wärme-Effect). Es lässt sich nämlich nicht vermeiden, dass ein Theil der aus diesen Brennstoffen entwickelten brennbaren Gasarten der Einwirkung des eingeblasenen Sauerstoffs entgeht und daher auf Kosten der umgebenden atmosphärischen Luft verbrennt.

Fig. 282.



Anhangsweise mögen hier noch einige Löthrohrgebläse Erwähnung finden, welche eigentlich kein gewöhnliches Löthrohr, sondern gewissermaafsen einen Ofen ersetzen sollen. Das bekannteste derselben ist die sogenannte Plattner'sche Spinne (Fig. 282). Aus einer, etwa 1 Zoll im Durchmesser haltenden, hohlen Metallkugel, welche mit dem Leitungsrohre eines Blasebalges in Verbindung steht, gehen fünf gekrümmte, oben mit Löthrohrspitzen versehene Metallröhren aufwärts. Diese Vorrichtung (einer auf dem Rücken liegenden Spinne ähnlich) wird so an einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge angebracht, dass die aus den fünf Spitzen kommenden Luftströme, von aufsen und unten her,

steil aufwärts in die Spiritusflamme blasen. Durch diese vermehrte Luftzuströmung wird die Wirkung der Flamme so erhöht, dass man in einem — mittelst einer Hängevorrichtung von Platindrath — darüber angebrachten Platintiegel Schmelzungen vornehmen kann, zu denen man sonst einen Ofen nöthig hatte. Silikate, gemengt mit kohlensaurem Natron, werden in Zeit von 15—20 Minuten vollständig aufgeschlossen. Um eine solche Wirkung zu erreichen, muss man sich aber erst einige Erfahrung in der Anwendung dieses Apparates erworben haben. Der Effect desselben ist nämlich abhängig: 1) von der Richtung und Stärke der fünf Luftströme, 2) von der Gröfse der Oeffnungen in den Löthrohrspitzen, 3) von dem Abstande der letzteren von der Flamme, 4) von der Länge des herausgeschrobenen Dochtes, 5) von der Höhe des Platintiegels über demselben, 6) von der Gestalt des Platintiegels (schmale Tiegel mit kleinem Boden eignen sich am besten hierzu), 7) von dem ungehinderten Verlauf der fünf Luftströme durch die Flamme (dieselben dürfen nicht gegen den Docht strömen, weshalb man letzterem entsprechende Einbiegungen geben muss). Eine nähere Beschreibung der Plattner'schen Spinne findet man in Pogg. Annal. Bd. LXV, S. 611. — Reich bedient sich zu demselben Zwecke, wie Plattner, einer einfacheren Vorrichtung, indem er anstatt jener fünf Windröhren nur eine anwendet, welche von unten durch das Dochtrohr der Spirituslampe geht und eine senkrecht aufwärts blasende Flamme erzeugt, die besonders gegen den Boden des Tiegels wirkt. Die Löthrohrspitze darf hierbei keine zu kleine Oeffnung haben, und der Docht muss dicker als gewöhnlich oder ein doppelter seyn. Aehnlicher Art ist ein von F. Schulze[1]) beschriebener Gebläse-Apparat. Vergl. auch Art. Lampen, S. 769. — Alle diese Apparate, welche man auch zum Glasblasen u. s. w. anwenden kann, werden in ihrer Wirkung gesteigert, wenn man sich dabei einer Spirituslampe mit constantem Niveau bedient.

Löthrohrgebläse der zweiten Art. Alkoholdampf, Terpenthinöldampf u. s. w., welche unter hinreichendem Drucke aus einer durchbohrten Metallspitze in eine Dochtflamme strömen, entzünden sich und bilden nun mit letzterer eine gemeinschaftliche Flamme, welche sich zu Löthrohrversuchen und anderen technischen Zwecken benutzen lässt. Hierauf beruht die Aeolipile (s. d.), die man mitunter zum Glasblasen anwendet, ohne dass sie jedoch hierzu — wegen ihres geringen Hitzeffectes — empfohlen zu werden verdient. — Anstatt der brennbaren Dämpfe kann man sich auch eines brennbaren Gases, namentlich des Wasserstoffs, bedienen, womit man einen Blasebalg oder ein Gasometer füllt. — Durch Alkohol- und Terpenthinöldampf erhält man, wie leicht einzusehen, geringere Hitzgrade als bei dem gewöhnlichen Löthrohr, indem zu berücksichtigen, dass diese Dämpfe zwar brennbar sind, aber nicht zum Unterhalten des Verbrennens dienen können, welches hier nur auf Kosten der äufseren atmosphärischen Luft geschieht. Die Wasserstoffflamme wird dagegen weit zweckmäfsiger auf die Weise benutzt, wie es bei den Gebläsen der folgenden Art der Fall ist.

Löthrohrgebläse der dritten Art. Als Gasflamme bedient man sich besonders der Flamme des Wasserstoffs. Entweder füllt man mit dieser Gasart einen Blasebalg oder ein Gasometer, oder man entwickelt sie in einem Apparate, dessen Einrichtung ganz auf dem Prin-

[1]) Journ. für prakt. Chemie. Bd. XLIII, S. 368.

cipe des Döbereiner'schen Feuerzeuges beruht. In beiden Fällen lässt man den Wasserstoff durch eine durchbohrte Metallspitze ausströmen, entzündet ihn, und leitet nun einen aus einer Löthrohrspitze kommenden Strom von atmosphärischer Luft oder Sauerstoff durch die Flamme. Bei der Anwendung von atmosphärischer Luft pflegt man sich zur Hervorbringung dieses Stromes eines Blasebalges, bei der Anwendung von Sauerstoff dagegen eines Gasometers zu bedienen. Das Nähere der Einrichtung eines derartigen Apparates lässt mancherlei Variationen zu, und ist so wenig wesentlich, dass es hier füglich übergangen werden kann. Am besten ist es hier, wie in so vielen ähnlichen Fällen, dass der Chemiker sich mit den ihm zu Gebote stehenden Mitteln zu helfen versteht.

Der durch ein solches Wasserstoff-Gebläse hervorgebrachte Hitzgrad entspricht natürlich der Temperatur, welche durch Verbrennung von Wasserstoffgas mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas erzeugt wird, ist also jedenfalls beträchtlich gröfser, als der eines Löthrohrgebläses der ersten oder zweiten Art. Bei Anwendung von Sauerstoff wird die entsprechende hohe Temperatur jedoch niemals ganz erreicht, weil es unvermeidlich ist, dass ein gröfserer oder geringerer Theil des Wasserstoffs auf Kosten der, die Wasserstoffflamme umgebenden atmosphärischen Luft verbrennt, und dadurch jene Temperatur verhältnissmäfsig deprimirt.

Löthrohrgebläse der vierten Art. Diese verdienen, wo es sich um Erreichung sehr hoher Temperaturen handelt, vor allen andern Löthrohrgebläsen den Vorzug, und werden daher auch zu vielen technischen und wissenschaftlichen Zwecken benutzt. Nach der Zusammensetzung des brennbaren Gasgemenges kann man dieselben in verschiedene Abtheilungen bringen.

Fig. 283.

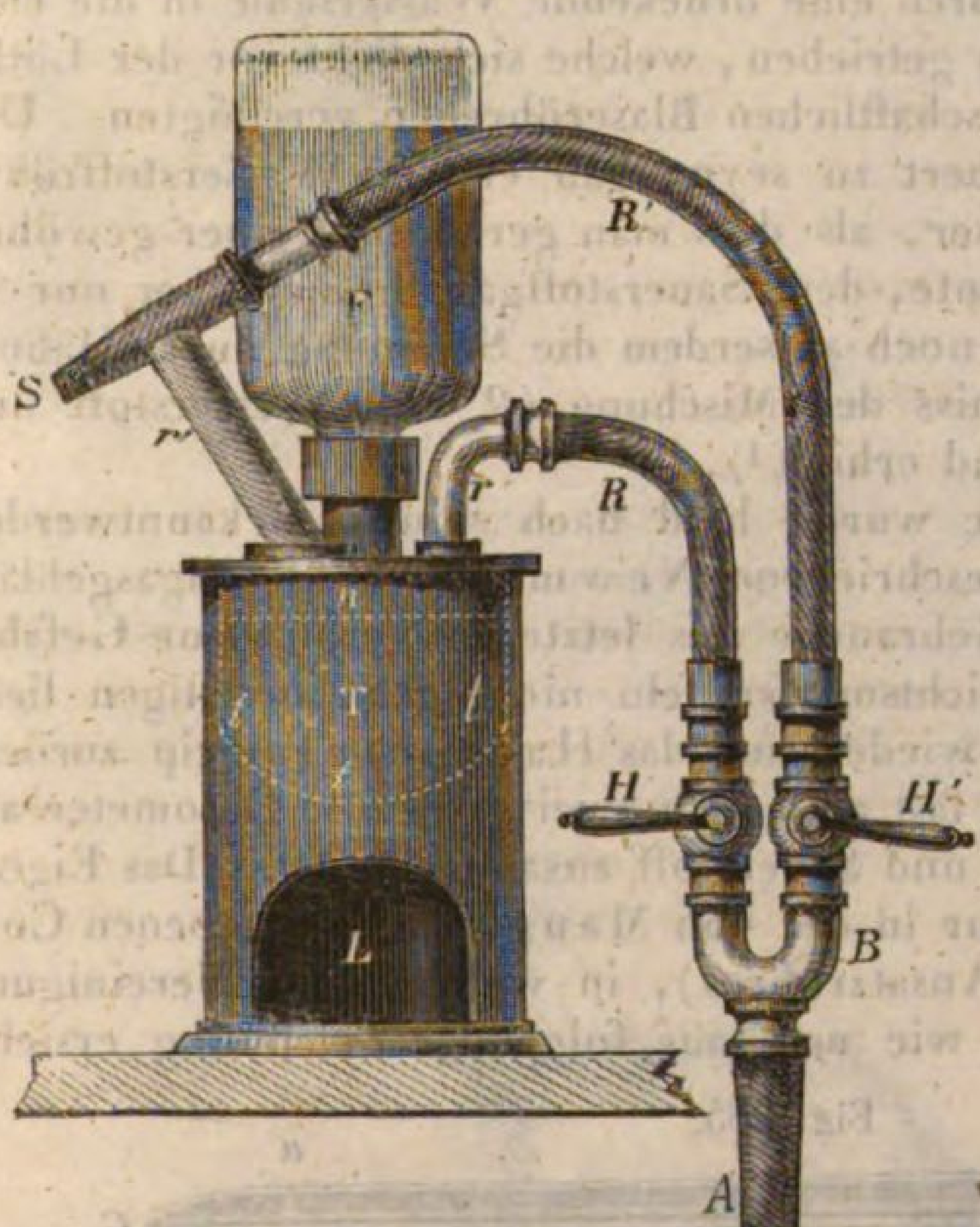


1) Gemenge von Wasserstoff und atmosphärischer Luft. Löthrohrgebläse, welche ein solches Gemenge ausblasen, giebt es von verschiedener Construction. Am zweckmäfsigsten ist es, Wasserstoff und atmosphärische Luft, jedes für sich, in getrennten Gasometern oder Blasebälgen aufzubewahren, und beide durch Kautschuk-Röhren oder andere biegsame Schläuche in eine Vorrichtung zusammenzuleiten, wie sie nebenstehende Figur 283 zeigt. *W* Einströmungsrohr für das Wasserstoffgas; *L* Einströmungsrohr für die atmosphärische Luft. Werden die Hähne *H* und *H'* durch die Hebel *M* und *M'* geöffnet, so vereinigen sich beide Ströme in dem Schlauche *R*, gehen durch das lange schmale Metallrohr *N* und werden aus der Löthrohrspitze *S* als brennbares Gemenge ausgeblasen. Soll der Apparat angewendet werden, so lässt man zuerst, durch Oeffnen des Hahns *H*, nur Wasserstoff ausströmen, den man bei *S* entzündet. Hierauf öffnet man auch den Hahn *H'*, und zwar so weit, dass die gröfste Intensität der Flamme erreicht wird. Ein geübtes Auge erkennt dies leicht an der bläulichen Farbe der zu

einer längeren oder kürzeren Spitze ausgetriebenen Flamme. Ein Zurückschlagen der Flamme in das Rohr *R* ist nicht leicht zu befürchten, und würde auch kaum eine bedeutende Explosion hervorbringen. Zur weiteren Vorsicht kann man übrigens noch Maafsregeln treffen, wie solche weiter unten angegeben sind. — E. Desbassayns de Richemont [1]) füllt nicht erst einen Gasometer oder Blasebalg mit Wasserstoff, sondern leitet letzteren unmittelbar aus dem Entwickelungs-Gefäfs in das Einströmungsrohr *W*. Dieses Entwickelungs-Gefäfs (Generator) ist nach dem Principe des Döbereiner'schen Feuerzeuges construirt. — Man bedient sich des Luftwasserstoff-Löthrohres (*chalumeau aërhydrique*) besonders zum Löthen des Platins mit Gold und zum Löthen von Bleiplatten (bei Schwefelsäurekammern). In letzterem Falle geschieht das Löthen durch theilweise Schmelzung des Bleies, also ohne Anwendung eines eigentlichen Lothes.

2) Gemenge von Terpenthinöldampf und atmosphärischer Luft. Diese Art von Löthrohrgebläsen (*chalumeau à vapeurs combustibles*) wird in Frankreich zu verschiedenen technischen Zwecken — zum Löthen von Bijouterie-Waaren, zum Glasblasen u. s. w. — angewendet. Eine ungefähre Idee von einem solchen Apparate nach Desbassayns de Richemont's Construction giebt die folgende Figur.

Fig. 284.



In dem hohlen Metallcylinder *T* ist ein kesselförmiges Gefäfs *t t t* (punktirt) angebracht, in welchem sich Terpenthinöl befindet. Letzteres wird durch eine in den Raum *L* eingeschobene Lampe bis zur hinreichenden Verdampfung erhitzt. Die Dämpfe treten — da ihr Entweichen durch die gekrümmte Röhre *r* und den Schlauch *R* mittelst des geschlossenen Hahnes *H* verhindert wird — in die schiefe Röhre *r'* und entweichen aus der Röhrenmündung *S*. Oeffnet man den Hahn *H* ein wenig, so wird atmosphärische Luft, welche durch den Schlauch *A* eingeblasen wird, in den Raum *n* über dem Terpenthinöle dringen und sowohl die Austreibung der Dämpfe aus demselben, als auch die Bildung ihrer Flamme vor der Mündung *S* befördern. Wird alsdann auch der Hahn *H'* mehr oder weniger geöffnet, so entsteht ein zweiter Luftstrom, welcher seinen Weg durch den Schlauch *R'* nach der inneren Löthrohr-

[1]) Dict. des arts et manufactures p. 629.

spitze *s* (punktirt) nimmt und so mitten in die Flamme gelangt, welche dadurch verlängert und zugespitzt wird. Durch die umgestürzte, mit Terpenthinöl gefüllte Flasche *F* erhält man das Terpenthinöl im Gefäfse *T* auf bekannte Weise in einem constanten Niveau. Die im *Dictionnaire des arts et manufactures* (pag. 631) befindliche unvollkommene Beschreibung dieses Apparates lässt es unberücksichtigt, inwieweit die Gefahr einer Explosion bei demselben beseitigt ist.

3) Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff. Löthrohrgebläse, welche ein derartiges Gemenge ausblasen, nennt man Knallgasgebläse, Oxy-Hydrogen-Gebläse oder Hydro-Oxygen-Gebläse. Man hat dieselben auf sehr verschiedene Weise construirt, wobei die Vermeidung der Explosion stets ein Hauptaugenmerk abgab. Einige der wichtigsten Constructionen sind folgende.

Das Hare'sche Knallgasgebläse dürfte wohl das älteste seyn. Das Wesentliche seiner Einrichtung besteht darin, dass die beiden Gasarten getrennt von einander aufbewahrt werden, sich erst dicht vor ihrem Austritte aus der Löthrohrspitze vereinigen und nur unter einem geringen Drucke (von einigen Zollen Wasserhöhe oder dem entsprechend) ausströmen. Hare bediente sich nicht zweier getrennter Gasometer für Wasserstoff und Sauerstoff, sondern eines mit einer senkrechten Scheidewand versehenen Gasometers. Aus den beiden Räumen desselben wurden die Gase durch eine drückende Wassersäule in die entsprechenden Leitungsröhren getrieben, welche sich dicht vor der Löthrohrspitze zu einem gemeinschaftlichen Blaseröhrchen vereinigten. Um gegen eine Explosion gesichert zu seyn, gab er der Wasserstoffröhre keinen gröfseren Durchmesser, als dass man gerade mit einer gewöhnlichen Stecknadel hineinkonnte, dem Sauerstoffgasröhrchen aber nur $^1/_3$ dieser Weite, und regulirte noch aufserdem die Strömung durch Hähne, bis er das richtige Verhältniss der Mischung (2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff) annähernd erhielt [1]).

Dieses Löthrohrgebläse wurde bald nach seinem Bekanntwerden durch das weiter unten beschriebene Newman'sche Knallgasgebläse verdrängt. Die mit dem Gebrauche des letzteren verbundene Gefahr, welche sich trotz aller Vorsichtsmaafsregeln nicht ganz beseitigen liefs, hat jedoch in neuerer Zeit wieder auf das Hare'sche Princip zurückgeführt. Man wendet jetzt fast allgemein zwei getrennte Gasometer an, aus denen man Wasserstoff und Sauerstoff zusammenleitet. Das Eigenthümliche hierbei besteht nur in der von Maugham angegebenen Construction des Blaserohres (Ansatzrohres), in welchem die Vereinigung beider Gase vor sich geht, wie man aus folgender Zeichnung ersieht.

Fig. 285.

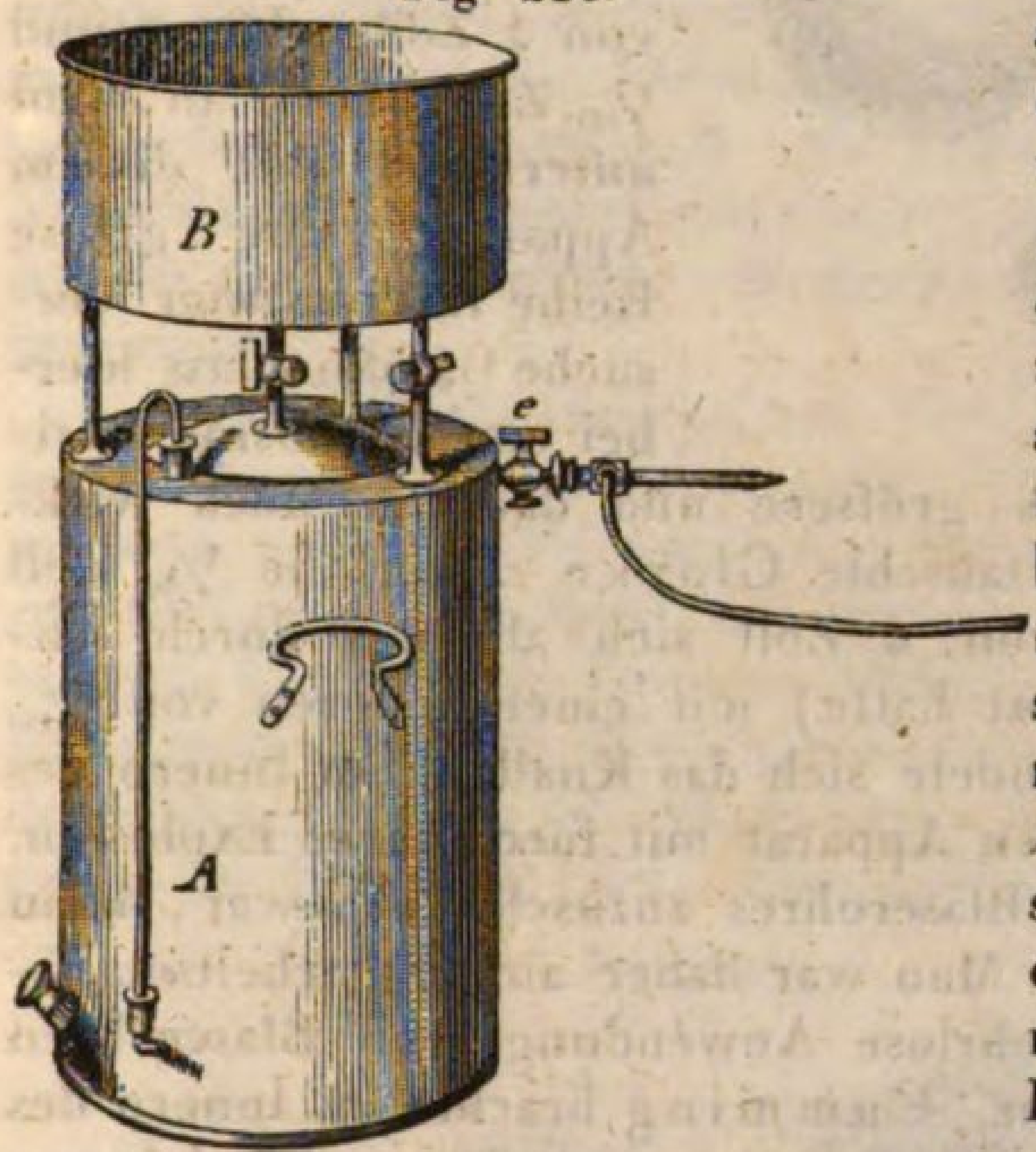


Bei *W* wird der Wasserstoff in das Ansatzrohr geleitet, und erfüllt hierdurch den Theil des inneren Raumes desselben, welcher nicht von

[1]) Philos. Mag. Nr. 55, S. 238, und Nr. 56, S. 298; hieraus im Auszuge in Gehlen's N. Journ. Bd. I, S. 288, und in Gilb. Annal. Bd. LV, S. 43.

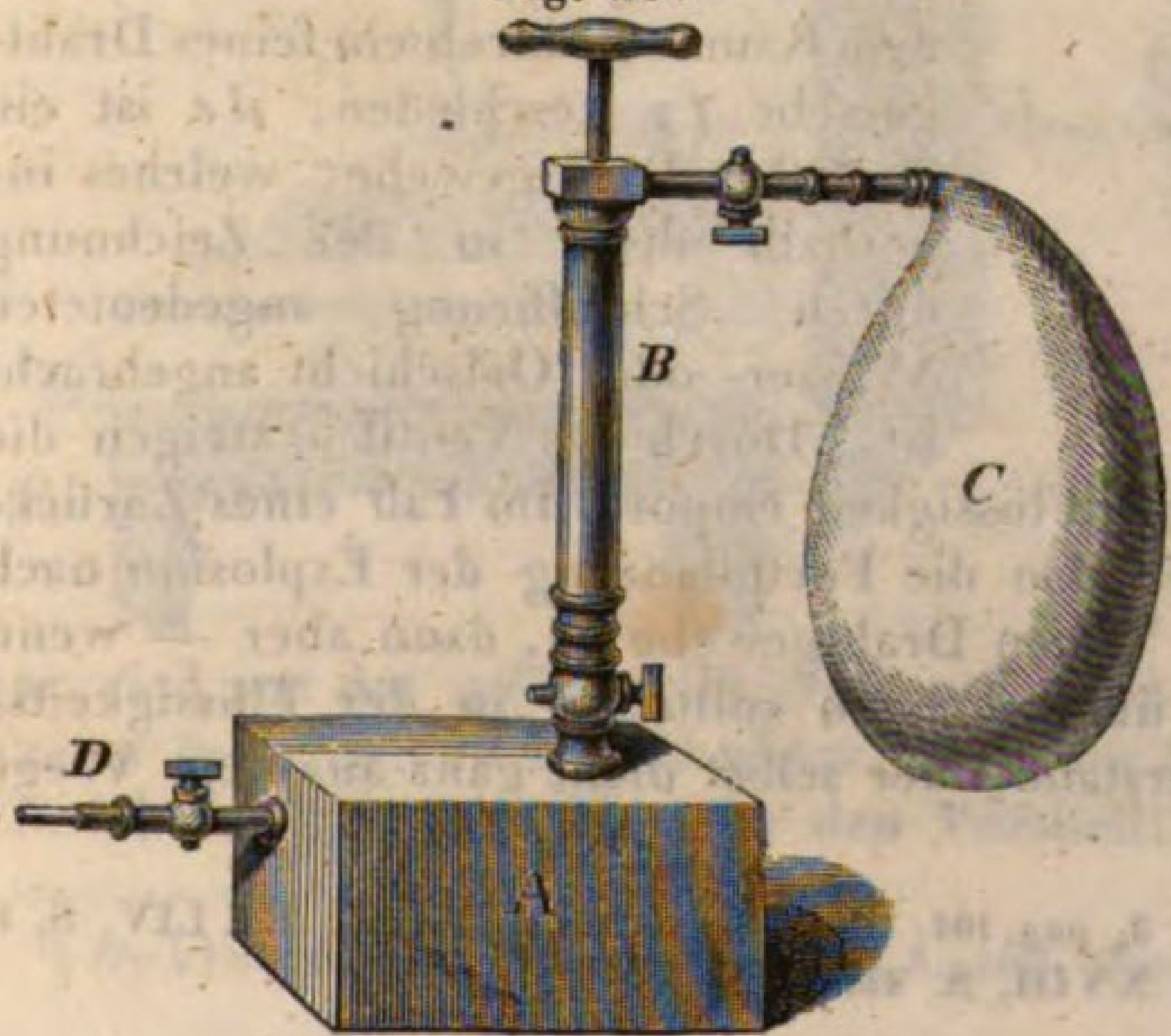
dem darin befindlichen Blaserohr eingenommen wird. Letzteres steht durch die Mündung *S* mit dem Sauerstoff-Gasometer unmittelbar in Verbindung, so dass die beiden Gase, deren relative Menge man durch zwei Hähne regulirt, erst dicht vor der gemeinschaftlichen Ausströmungsöffnung, bei *G*, zur Vereinigung gelangen. Der an dem inneren Blaserohre, bei *a*, angebrachte ringförmige Ansatz soll verhindern, dass das Gasgemenge sich zu weit nach hinten verbreitet. Träte wirklich eine Explosion ein, so kann sie kaum einen gröſseren Raum betreffen, als den, welcher sich zwischen der Ausströmungsöffnung *G* und jenem ringförmigen Ansatze befindet. Die folgende Figur zeigt ein mit einem solchen Ansatzrohre versehenes Gasometer.

Fig. 286.



A ist mit Sauerstoff, *B* mit Wasser gefüllt. Das Ausströmen des Sauerstoffs wird durch den Hahn *e* regulirt. Durch den aus dem Ansatzrohr seitwärts abgehenden Schlauch führt man aus einem zweiten Gasometer den Wasserstoff hinzu. — Soll die Knallgasflamme mittelst dieses Apparates hervorgebracht werden, so öffnet man zuerst den Hahn des Wasserstoff-Gasometers, und entzündet nach einiger Zeit den aus dem Ansatzrohre dringenden Wasserstoff. Alsdann wird auch der Hahn des Sauerstoff-Gasometers geöffnet, und durch Regulirung beider Hähne die gröſstmögliche Intensität der Flamme zu erreichen gesucht. In einer solchen Flamme kann man, auf einer Unterlage von Kohle, die schwierigst schmelzbaren Substanzen, wie Pfeifenthon, Thonerde, Kieselerde und Platin, mit Leichtigkeit zum Schmelzen, letzteres sogar zum Verdampfen bringen. Freilich gilt dies nur von kleinen Quantitäten derselben, da die Knallgasflamme — wegen der kleinen Oeffnung des Blaserohres — nur ein geringes Volumen besitzt.

Fig. 287.



Das Newman'sche oder Clarke'sche Knallgasgebläse unterscheidet sich dadurch von dem Hare'schen, dass es Wasserstoff und Sauerstoff, genau in dem Verhältniss von 2 Vol. zu 1 Vol. gemengt, unter starkem Drucke ausbläst. In seiner einfachsten und ältesten Gestalt besitzt es folgende Einrichtung (Fig. 287). *A* ist ein starker kupferner Kasten, *B* eine gewöhnliche Com-

pressionspumpe und C eine mit Knallgas gefüllte Thierblase. Aus letzterer wird das Gas vermittelst der Pumpe B in den Kasten A gepumpt. Reicht die in C vorhandene Gasmenge zu einer stärkeren Compression nicht aus, so wird die geleerte Blase durch eine gefüllte ersetzt. In dem Blaserohr D brachte Clarke eine Glasröhre von 4 Zollen Länge und $1/_{80}$ Zoll Weite an, und unternahm mit diesem Apparate eine große Reihe interessanter Versuche [1]), ohne dass hierbei eine Explosion stattgefunden hätte. Um eine etwas größere und dadurch noch wirksamere Flamme zu erhalten, vertauschte Clarke später die $1/_{80}$ Zoll weite Glasröhre (deren Länge von 4 Zoll sich allmälig durch Abspringen bis auf $1^3/_8$ Zoll verkürzt hatte) mit einer anderen von $1/_{60}$ Zoll Weite. Hiernach aber entzündete sich das Knallgas im Innern des Kastens und zersprengte den ganzen Apparat mit furchtbarer Explosion. Dass diese der Erweiterung des Blaserohres zuzuschreiben war, kann kaum einem Zweifel unterliegen. Man war daher auf Sicherheitsmaaßregeln bedacht, welche die gefahrlose Anwendung von Blaseröhren größeren Calibers möglich machten. Cumming brachte im Innern des kupfernen Kastens A einen Sicherheitscylinder an, dessen Einrichtung aus folgender Durchschnitts-Zeichnung (Fig. 289) (in Bezug auf die vorhergehende Figur im vergrößerten Maaßstabe dargestellt) ersichtlich ist. ab und bc, Wandtheile des kupfernen Kastens, zwischen denen der Sicherheitscylinder K angebracht ist. Der Raum k wird von dem Raume K durch ein feines Drahtgewebe fg geschieden; de ist ein ähnliches Drahtgewebe, welches innerhalb der, in der Zeichnung durch Schraffirung angedeuteten Wasser- oder Oelschicht angebracht ist. Durch das Ventil v steigen die Blasen des Knallgases in dieser Flüssigkeit empor. Im Fall eines Zurückschlagens der Flamme findet also die Fortpflanzung der Explosion nach Innen zuerst in dem Davy'schen Drahtgewebe fg, dann aber — wenn dieselbe dieses Hinderniss überschreiten sollte — in der Flüssigkeitsschicht einen zweiten Widerstand, der selbst nicht ganz aus dem Wege

Fig. 288.

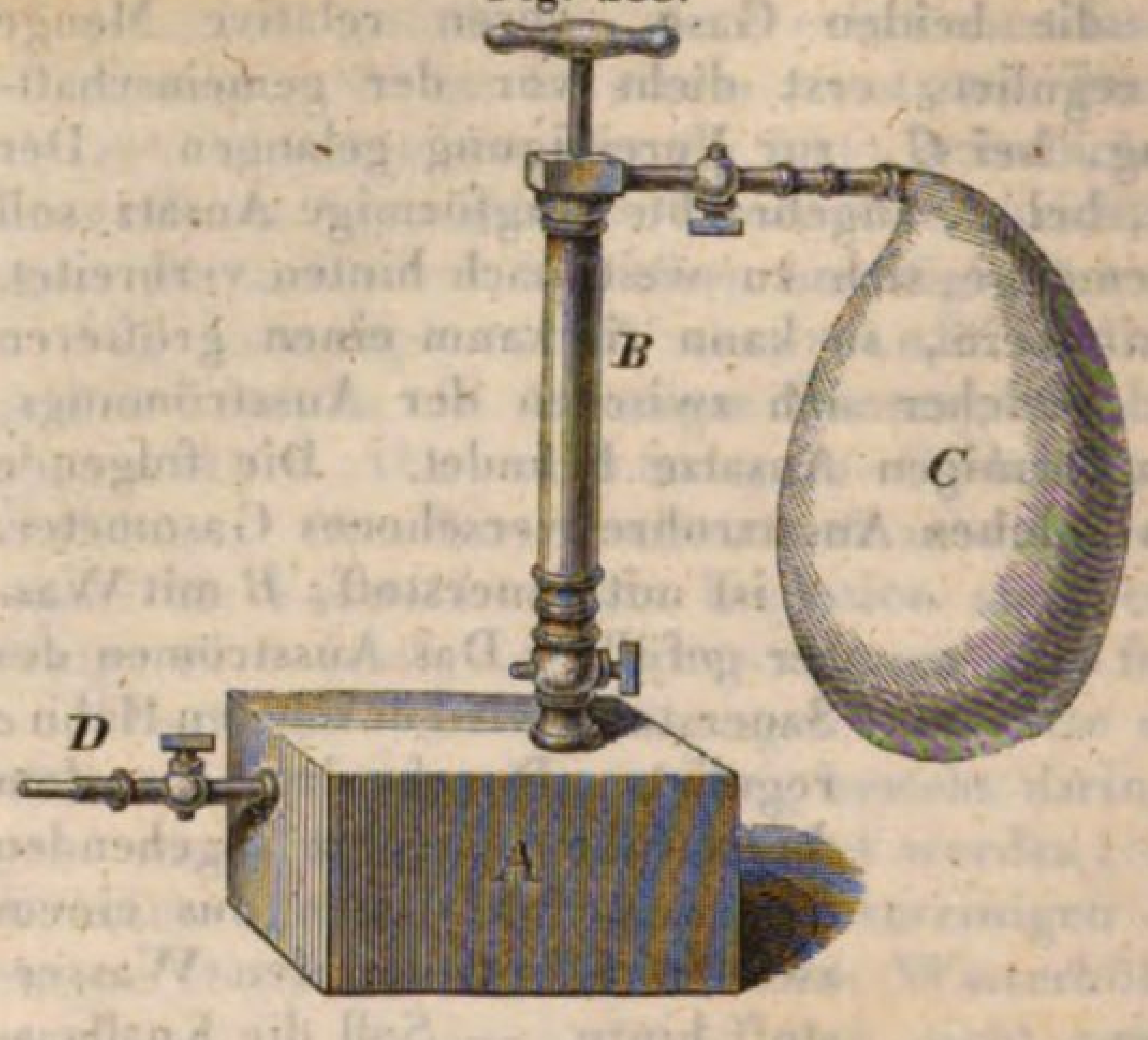
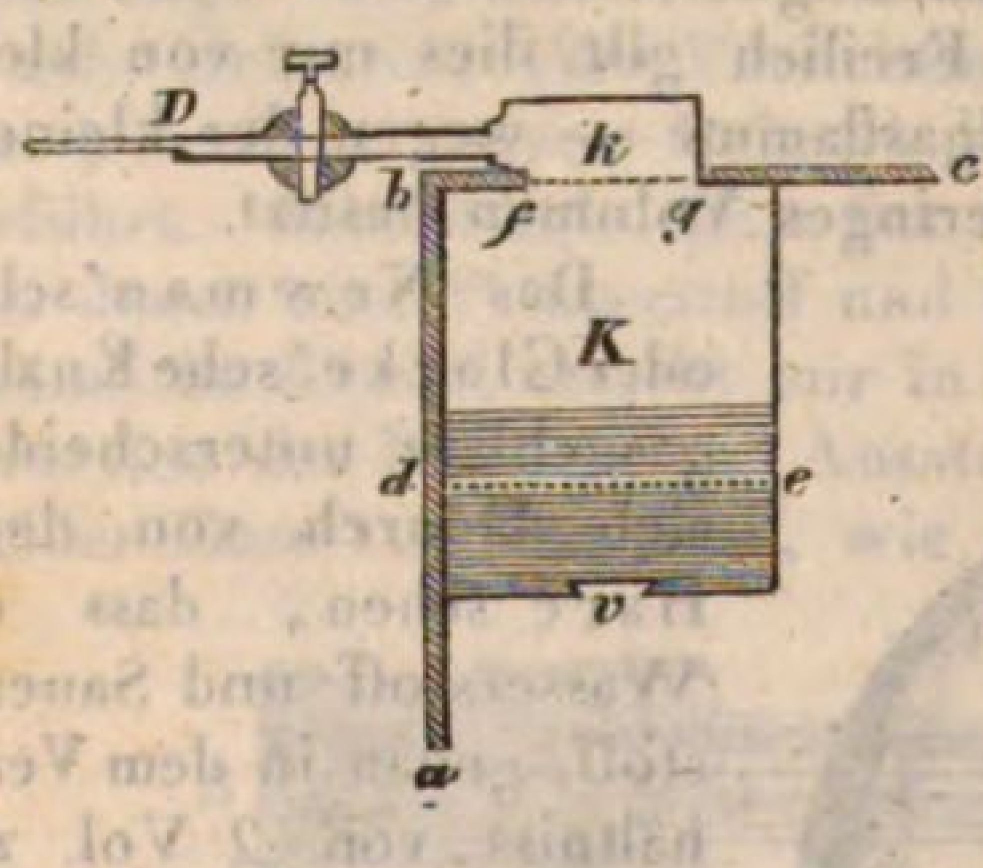


Fig. 289.

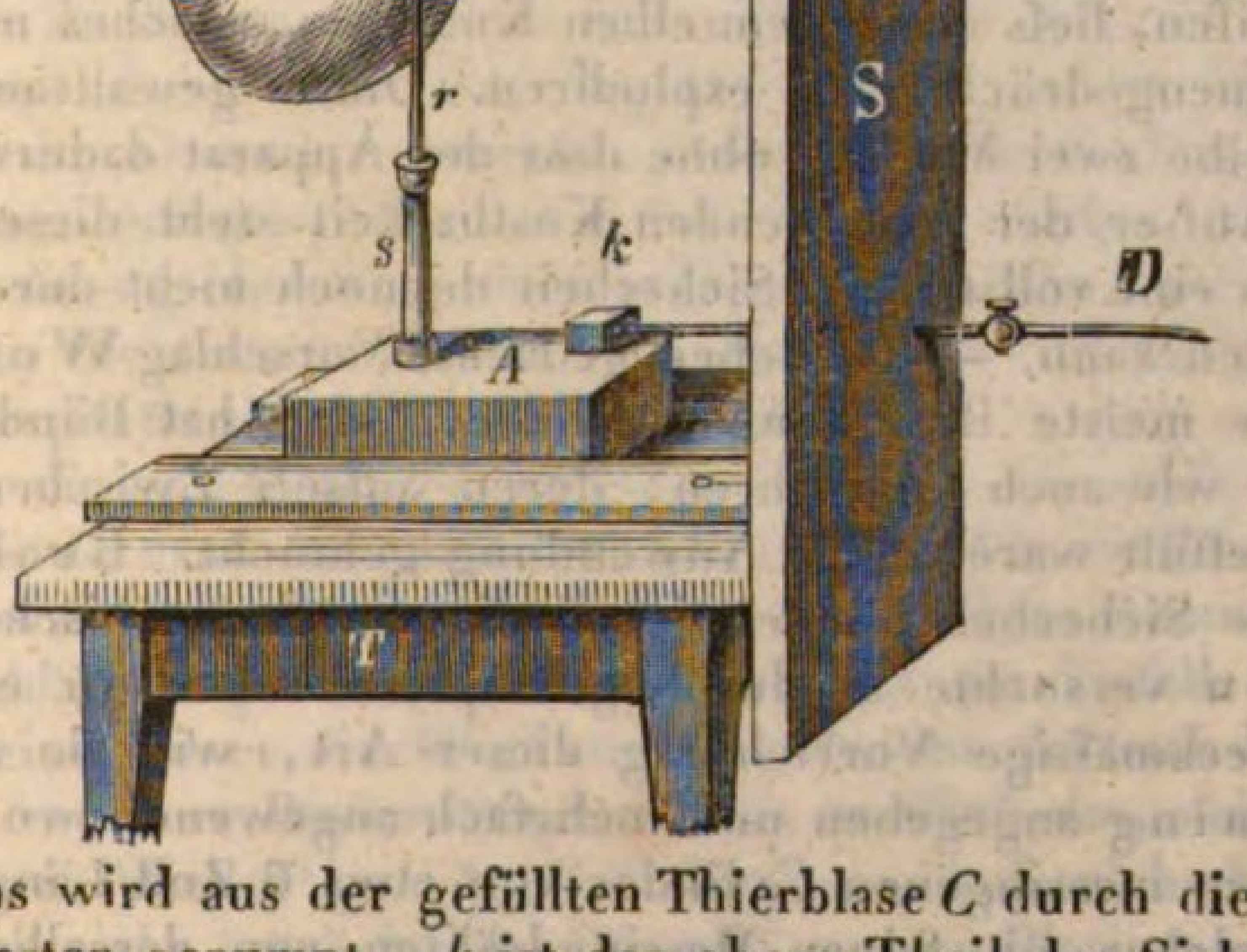


[1]) Journ. of Sc. and Arts, Nr. 3, pag. 104; übersetzt in Gilb. Annal. Bd. LIV, S. 1, und Schweig. Journ. Bd. XVIII, S. 228.

geräumt seyn würde, wenn die Flüssigkeit aus dem Sicherheitscylinder in das Innere des kupfernen Kastens gedrängt worden wäre. Denn alsdann bliebe noch das schützende Drahtnetz *de* übrig. Man sollte also meinen, dass eine entstehende Explosion sich höchstens bis *de* verbreiten könne. Inzwischen hat die Erfahrung auch die Unsicherheit dieser Vorrichtung dargethan; zugleich hat sich aber herausgestellt, dass eine sperrende Oelschicht eine entschieden gröfsere Sicherheit gewährt, als eine Wasserschicht. Die Anwendung der ersteren führt jedoch den Nachtheil mit sich, dass durch die aufsteigenden Gasblasen leicht ein Schäumen des Oeles eintritt und dadurch gewöhnlich etwas Oel in das Blaserohr getrieben wird. Uebrigens erscheint die Construction des Sicherheitscylinders, so weit dieselbe aus der Zeichnung ersichtlich [1]), auch insofern mangelhaft, als keine Vorrichtung vorhanden ist, welche das allmälige Ausfliefsen des Oeles durch das Ventil *v* in den kupfernen Kasten verhindert. Ein unterhalb des Ventils angebrachtes, an der äufseren Wandfläche des Sicherheitscylinders aufwärts gekrümmtes, bis über das Niveau der Oeloberfläche reichendes Röhrchen würde diesen Uebelstand beseitigen.

Das Streben verschiedener Physiker, die Oeffnung des Blaserohrs am Knallgasgebläse gefahrlos zu erweitern, dadurch die Flamme zu vergröfsern und ihre Wirkung zu erhöhen, führte endlich zu dem verbesserten Newman'schen oder Clarke'schen Knallgasgebläse. Die verbesserte Einrichtung desselben besteht hauptsächlich darin, dass der Experimentator für den Fall einer eintretenden Explosion gegen die Folgen derselben geschützt ist. Dies wird ganz einfach durch folgende Einrichtung des Apparates (Fig. 290) bewirkt. Die Scheidewand *S* — eine starke hölzerne Thür, ein Schirm oder dergleichen — trennt den Experimentator von allen Theilen des Apparates, von denen derselbe bei einer Explosion beschädigt werden könnte. Nur der Handgriff *h* der an der Scheidewand festgeschrobenen Druckpumpe *B* und das eigentliche Blaserohr *D* befinden sich diesseits der schützenden Wand. Jenseits steht der kupferne Kasten *A* auf einem Tisch *T* zwischen zwei Holzleisten. Das Knallgas wird aus der gefüllten Thierblase *C* durch die Röhren *r* und *s* in den Kasten gepumpt. *k* ist der obere Theil des Sicherheitscylinders. Diese Einrichtung gewährt überdies den Vortheil, dass während des Experi-

Fig. 290.



[1]) Gehler's phys. Wörterb. Bd. IV, S. 1165, Tab. XVI, Fig. 195.

mentirens mit der Knallgasflamme fortdauernd neues Gas nachgepumpt werden kann, wodurch sich der Druck desselben im Kasten *A* nicht vermindert. Hierin liegt zugleich eine Sicherung gegen Explosionen, welche, wie man erfahren hat, besonders bei nachlassendem Drucke einzutreten pflegen; und auf solche Weise hat man es wagen können, die Oeffnung des Blaserohrs auf $^1/_{25}$ Zoll zu erweitern. Von Nutzen würde es seyn, ein kleines Manometer an dem Blaserohr anzubringen. Da durch das stete Nachpumpen des Gases, so wie durch die gröfsere Weite des Blaserohrs, in kurzer Zeit eine beträchtliche Quantität Knallgas consumirt wird, so bedient man sich bei länger dauernden Versuchen anstatt der Thierblasen, eines gefirnissten Ballons von Taffent als Reservoir.

Wenn auch der Experimentator bei dem verbesserten Newman'schen Knallgasgebläse keiner erheblichen Gefahr mehr ausgesetzt ist, so ist doch die Möglichkeit einer Explosion dadurch nicht ganz verhindert, und es bleibt immer eine Unbehaglichkeit, in solcher Nachbarschaft zu experimentiren. Die Physiker sind daher bemüht gewesen, noch andere Sicherheitsvorkehrungen zu ersinnen, durch welche theils der Experimentator noch mehr geschützt, theils aber auch das Explodiren noch weniger möglich gemacht werden soll. Newman brachte, in ersterer Absicht, an der hinteren — von dem Experimentator abgewendeten — Seite des kupfernen Kastens eine dünnere und nur schwach angelöthete Wandplatte an, so dass diese bei einer Explosion leicht herausgeworfen wurde. Wollaston schlug vor, das Gas durch ein Bündel von Haarröhrchen gehen zu lassen und dann, dicht vor dem Blaserohr, in einer Röhre von gröfserem Durchmesser zu vereinigen, so dass sich hierdurch die Explosion nicht einmal bis in den Sicherheitscylinder fortpflanzen könnte. Andere Physiker verwarfen den Newman'schen Apparat, und pressten das Gas unmittelbar aus einer mit Gewichten beschwerten Thierblase in das mit sichernden Vorrichtungen versehene und durch eine Schutzwand geführte Blaserohr. Natürlich kann hierdurch kein so hoher Druck als durch Compression mittelst einer Pumpe erzeugt werden. Thomas Osbrey endlich verfolgte ein ganz entgegengesetztes Princip, indem er den Gaskasten aus Kupfer und Schmiedeeisen so stark herstellte, dass er einer Explosion Widerstand leistete. Um denselben auf seine Haltbarkeit zu prüfen, liefs er in demselben Knallgas, welches mit 13 Atmosphären zusammengedrückt war, explodiren. Dieses gewaltsame Experiment stellte derselbe zwei Mal an, ohne dass der Apparat dadurch beschädigt wurde[1]). Aufser der bedeutenden Kostbarkeit steht diesem Apparate entgegen, dass eine vollständige Sicherheit dennoch nicht durch denselben erreicht werden kann. — Der eben gedachte Vorschlag Wollaston's hat wohl die meiste Beachtung gefunden. Man hat Bündel feiner Metallröhren, so wie auch Glasröhren, deren äufsere Zwischenräume hinreichend ausgefüllt waren, zur Anwendung gebracht. Beale schlug vor, ein solches Sicherheitsbündel durch ein Stück Spanisches Rohr, und Wilkinson versuchte es durch geklopften Asbest zu ersetzen. Eine sehr zweckmäfsige Vorrichtung dieser Art, wie sie in neuerer Zeit von Hemming angegeben und mehrfach angewendet worden ist, besteht aus einem messingenen Cylinder von etwa 6 Zoll Länge und $^3/_4$ Zoll Weite, welcher mit feinen Messingdrähten von derselben Länge angefüllt ist. Um den Cylinder recht dicht zu füllen, wird in

[1]) Gilb. Annal. Bd. LXII, S. 270.

die Mitte des Drahtbündels ein zugespitzter Metallstab eingetrieben. Die Wärmeleitungsfähigkeit der dadurch gebildeten feinen metallenen Kanäle ist so grofs, dass das Zurücktreten der Flamme vollständig verhindert wird. Es versteht sich von selbst, dass ein solcher Sicherheitscylinder vor seiner Anwendung geprüft werden muss. Robert Hare hat diese Vorrichtung folgendermaafsen modificirt. Er nimmt ein $\frac{1}{8}$ Zoll dickes Kupferblech, biegt es cylinderförmig zusammen, und löthet die Fuge mit Silber. Den innern Raum dieses Cylinders füllt er mit Kupferdrähten von gröfstmöglichster Feinheit an, welche mit grofser Sorgfalt parallel der Cylinderaxe gelegt werden. Den so gefüllten Cylinder bringt er in einen Drahtzug und zieht ihn aus, bis die Masse so hart wird, dass das Ziehen ohne vorhergegangenes Erhitzen (Weichmachen) nicht weiter fortgesetzt werden kann. Der ausgezogene Cylinder wird mit einer Uhrfedersäge in Stücke zerschnitten, deren Länge ihrem Durchmesser ungefähr gleich ist, worauf die Schnittflächen derselben mit einer feinen Feile sanft überfahren werden. Sie erscheinen dem unbewaffneten Auge vollkommen dicht; mit Hülfe der Loupe erkennt man aber die vielen feinen Kanäle, welche den Zwischenräumen der zusammengelegten Drähte entsprechen. Hare bringt nun in seinem Sicherheitscylinder zwei solcher Kupferstücke an, welche er zuvor mit einer Messingkapsel umgiebt, ungefähr in der Art, wie nebenstehende Figur zeigt.

Fig. 291.



a und *b* die beiden porösen Kupferstücke, welche einen Raum zwischen sich frei lassen. Hare lässt diesen Zwischenraum beträchtlich gröfser, als in der Zeichnung angegeben, was jedoch nicht nothwendig seyn dürfte. Das Knallgas strömt durch die Röhre *d* ein, geht durch das Kupferstück *b*, durch den Raum zwischen *a* und *b*, dann durch das Kupferstück *a* und gelangt so in die Röhre *c*, welche zum Blaserohr führt. Das Gas ist mit einem Drucke von 2 — 4 Atmosphären comprimirt; ein gewöhnlicher Gasometerdruck würde nicht hinreichen, dasselbe mit erforderlicher Schnelligkeit durch die porösen Kupferstücke zu treiben. Schlägt die Flamme des Blaserohrs zurück, so pflanzt sich die Explosion nur bis *a* fort. Durch mehrere hintereinander entstehende Explosionen kann dies Kupferstück inzwischen so erwärmt werden, dass es die Flamme durchlässt; alsdann würde die Explosion in den Zwischenraum dringen, aber bei *b* ihre Gränze finden. Zur noch weiteren Vermehrung der Sicherheit schlägt Hare vor, das Knallgas, bevor es in den Sicherheitscylinder tritt, durch eine schmiedeeiserne, zur Hälfte mit Terpenthinöl gefüllte Flasche zu leiten, so dass es in einzelnen Gasblasen in dieser Flüssigkeit aufsteigen muss. Im schlimmsten Falle, meint er, würde dann die Explosion bis in diese Flasche dringen. Mit Hülfe solcher Vorsichtsmaafsregeln hat Hare zahlreiche Versuche mit dem Knallgasgebläse angestellt, ohne dass hierbei ein Unfall eingetreten wäre. Zugleich hat er die Wirkung der Flamme dadurch bedeutend erhöht, dass er mehrere Blaserohrspitzen, bis zu fünfzehn, neben einander anbrachte, deren Weite $\frac{1}{32}$ — $\frac{1}{24}$ Zoll betrug. Auf solche Weise war es ihm möglich, sehr beträchtliche Quantitäten von Platin — bis zu einem Gewichte von 28 Unzen — zu einer Masse zusammenzuschmelzen [1]).

[1]) Philos. Mag. Vol. XXXI, pag. 356.

Der absolute Wärme-Effect des Wasserstoffs (s. Wärme-Effect) beträgt annähernd 34000. Berechnet man hiernach die Temperatur, welche beim Verbrennen von 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff entsteht, so erhöht man ungefähr 4000° C.[1]) Dieser Hitzgrad muss also als das Maximum der durch ein Knallgasgebläse zu erreichenden Wirkung angesehen werden. Die günstigsten Umstände bietet offenbar der Newman'sche Apparat. Nur bei diesem Gebläse kann man von der vollkommenen Mengung beider Gase, und von der genauen Zusammensetzung ihres Gemenges nach obigem Verhältnisse überzeugt seyn. Jeder Ueberschuss der einen oder anderen Gasart zieht eine entsprechende Erniedrigung des Hitzgrades nach sich. Zugleich aber hat das geschwinde Ausströmen des stark comprimirten Knallgases eine schnelle Steigerung der Temperatur des zu erhitzenden Körpers zur Folge, indem es den abkühlenden Einflüssen der Unterlage u. s. w. entgegenwirkt. Und endlich kommt dabei die gröfsere Weite in Betracht, welche man der Ausströmungsöffnung des Blaserohrs zu geben vermag. Handelt es sich jedoch nur darum, geringere Wirkungen zu erreichen, wie z. B. Platin in kleinen Mengen zu schmelzen (der Schmelzpunkt des Platins liegt etwa bei 2600° C.), so reicht man vollkommen aus mit einem Gebläse nach der älteren Hare'schen Construction und einem Maugham'schen Sicherheitshahne. Hierbei ist man, unter Anwendung gehöriger Vorsicht, jeder Gefahr überhoben.

4) Verschiedene andere Gasgemenge. Zufolge mehrfacher übereinstimmender Versuche, welche in neuerer Zeit hinsichtlich der absoluten Wärme-Effecte verschiedener brennbarer Körper angestellt worden sind, ergiebt sich durch Berechnung, dass bei der Verbrennung folgender Substanzen mit einer entsprechenden Quantität Sauerstoffgas etwa folgende Hitzgrade erzeugt werden:

Kohlenstoff	9800° C.
Kohlenoxyd	7000 »
Oelbildendes Gas	6300 »
Grubengas	4700 »
Wasserstoff	4000 »

Wenn auch diesen Zahlen keine grofse Genauigkeit zuzuschreiben seyn dürfte, so ist doch so viel daraus zu ersehen, dass wir uns bei der Verbrennung des Wasserstoffs mit Sauerstoffs jedenfalls noch auf einer niederen Stufe der möglicherweise zu erreichenden Temperaturen befinden. Von der Kohle wird man jedoch hierbei keine zweckmäfsige Anwendung machen können, da sie sich uns nicht in Gasgestalt darbietet. Lässt man Sauerstoffgas auf glimmende Kohle strömen, so mag allerdings die angegebene Temperatur momentan in jedem verbrennenden Kohlepartikel erzeugt werden, allein wir können dieselbe nicht ohne sehr bedeutenden Verlust auf den zu erhitzenden Körper übertragen, zumal es sich nicht verhindern lässt, dass der ununterbrochene Strom des Sauerstoffs hierbei abkühlend wirkt. Dagegen scheinen sich Kohlenoxyd sowohl als ölbildendes Gas sehr zu einer solchen Anwendung zu empfehlen. Mit letzterem Gase haben bereits mehrere Physiker — namentlich Daniell[2]), Clarke, Lumming[3]) und Pfaff[4]) — Versuche

[1]) Scheerer's Lehrbuch der Metallurgie, Bd. I, S. 386. — [2]) Derselbe bediente sich des Steinkohlengases. — [3]) Gilb. Annal. Bd. LXII, S. 264. — [4]) Schweigg. Journ. Bd. XXII, S. 417.

angestellt. Clarke und Cumming erhielten keine günstigen Resultate; Pfaff dagegen fand, dass ein Gemenge aus 2,5 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. ölbildendem Gas die Wirkungen des Knallgases entschieden übertreffe. Ein Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff ist von Reich[1]) angewendet worden. Obgleich sich aus dessen Versuchen kein genauer Vergleich der Wirkungen dieses Gemenges mit denen des Knallgases entnehmen lässt, da ersteres nur in zwei gewöhnlichen Gasometern, mit dem Maugham'schen Hahne versehen, in Anwendung gebracht wurde, so schien sich wenigstens keine geringere Wirkung herauszustellen, da 1,25 Gew. Platin zu einer flüssigen Kugel vereinigt und Quarz zur Schmelzung gebracht werden konnte. Die Ausströmungsöffnung war 0,5 Millimeter weit. Reich machte hierbei die interessante, das gedachte Gasgemenge noch mehr empfehlende Beobachtung, dass die Flamme desselben eine weit geringere Neigung besitzt zurückzuschlagen, als die des Knallgases; was daher rührt, dass ersteres einer höheren Temperatur zu seiner Entzündung bedarf, als letzteres. Hiernach erscheint die Anstellung eines Versuches von Wichtigkeit, welcher die Wirkungen des Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemenges unter den günstigsten Umständen darlegt. Vollkommen reines Kohlenoxydgas müsste mit reinem Sauerstoff in dem Verhältniss von 2 Vol. zu 1 Vol. gemengt, und aus einem Newman'schen Apparate unter starkem Drucke ausgeblasen werden. Ist die bei der Berechung der Verbrennungs-Temperaturen aus den absoluten Wärme-Effecten zu Grunde gelegte Theorie (s. Wärme-Effect) nur einigermaafsen richtig, so würde die Wirkung eines solchen Gebläses eine aufserordentliche seyn; vielleicht sogar dem erstaunlichen Wirkungsgrade nicht nachstehen, den neuerlich Despretz[2]) durch elektrische Ströme erreicht hat. *Th. S.*

Löwenzahnbitter s. **Taraxacin.**

Lohe, Eichenlohe, Tan, wird die feingemahlene Rinde der verschiedenen Eichenarten (*Quercus, robur racemosa, pedunculata, Ilex* u. s. w.) genannt. Die von der äufseren Borke befreite, äufserlich weifs, innen rauh und röthlich erscheinende Rinde älterer Eichbäume, welche den Namen Stammlohe führt, oder die Rinde von etwa 20 Jahre alten Bäumen, welche Spiegelborke genannt wird, liefert die beste Lohe. Häufig pflegt man auch Eichenbuschholz alle zwei Jahre zu kappen und die jungen Zweige getrocknet zu mahlen; sie werden unter dem Namen Buschlohe zum Gerben, namentlich von Leder, welches eine möglichst helle Farbe erhalten soll, verwandt.

Den Auszug der Lohe mit Wasser, der unter thunlichster Vermeidung des Luftzutritts und, wo dies nicht umgangen werden kann, kalt bereitet werden muss, nennt man Lohbrühe.

Die völlig erschöpfte Lohe pflegt man in hölzerne Formen zu pressen, auf Latten unter Dach aufgestellt zu trocknen und unter dem Namen Lohkuchen als ein geringes Brennmaterial zu verkaufen. Ueber die Verwendung der Eichenlohe und anderer zu Pulver gemahlener, gerbstoffhaltiger Rinden für die Gerberei, s. Art. Leder. *V.*

[1]) Journ. für prakt. Chemie, Bd. XXXIII, S. 477. — [2]) Compt. rend. T. 28, Nr. 25, pag. 755, und T. 29, Nr. 3, pag. 48.

Lophin. Organische Salzbase. Formel: $C_{46}H_{16}N_2$. Von Laurent [1]) unter den Zersetzungsproducten des Bittermandelöls aufgefunden.

Das Lophin bildet sich bei der trockenen Destillation des Hydrobenzamids (s. d.), des Benzoylazotids (Nitrobenzoyls), (s. d.), oder wenn die Producte der Einwirkung des Ammoniaks oder des Schwefelammoniums auf Bittermandelöl geradezu der Destillation unterworfen werden. In allen diesen Fällen entsteht gleichzeitig eine Menge anderer Producte, so dass sich der Zusammenhang zwischen Bittermandelöl und Lophin noch nicht durch eine einfache Gleichung ausdrücken lässt.

Wird Hydrobenzamid für sich der Destillation unterworfen, so geht zuerst Ammoniak, alsdann ein wohlriechendes Oel über, und in der Retorte bleibt eine Masse zurück, welche erst bei sehr hoher Temperatur überdestillirt werden kann. Sie besteht gröfstentheils aus Lophin, welches indessen noch mit einer anderen, in Aether löslichen Substanz gemischt ist. Um das Lophin zu erhalten, giefst man den Rückstand der Retorte aus und behandelt ihn, nachdem er erkaltet und zur faserigen Krystallmasse erstarrt ist, mit Aether, welcher das Lophin ungelöst zurücklässt. — Benzoylazotid liefert bei der trockenen Destillation zuerst ein wenig eines ziemlich flüchtigen, wohlriechenden Oels, alsdann folgt ein Product, welches erst bei hoher Temperatur übergeht, und vorzugsweise aus Amaron (s. d. im Supplem.) und Lophin besteht. Man trennt beide, indem man das zuletzt übergegangene Gemenge mit einer Mischung von Alkohol und Chlorwasserstoff zum Sieden erhitzt, wodurch das Lophin aufgelöst wird.

Man reinigt das rohe Lophin dadurch, dass man es in siedender alkoholischer Kalilösung löst, woraus es beim Erkalten in seideglänzenden, büschelförmigen Nadeln anschiefst, welche man mit Alkohol auswäscht. Oder man löst das rohe Product in heifsem Alkohol und Chlorwasserstoffsäure und fällt die Basen mit siedender alkoholischer Ammoniaklösung.

Das Lophin ist farblos, geruchlos, ohne Geschmack, unlöslich in Wasser, selbst siedendem, beinahe unlöslich in Alkohol und Aether. Kochender Alkohol oder Aether, sowie Steinöl und Terpentinöl lösen kleine Mengen, die sich beim Erkalten in kleinen Büscheln oder als weifses Pulver wieder absetzen. Das beste Lösungsmittel ist siedende alkoholische Kalilösung, mit welcher das Lophin Stunden lang gekocht werden kann, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. Es schmilzt bei 200° und erstarrt beim Erkalten zu einer nadelförmigen Krystallmasse. Stärker erhitzt destillirt es, ohne sich zu zerlegen.

Das Lophin ist eine schwache Base, seine alkoholische Lösung zeigt keine Einwirkung auf Pflanzenfarben. Es bildet aber mit den Säuren wohl charakterisirte krystallisirbare Salze, welche sämmtlich in Weingeist löslich, in Wasser unlöslich sind.

Schwefelsaures Lophin: $C_{46}H_{16}N_2, HO.SO_3$. Zu seiner Darstellung wird Lophin mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt; auf Zusatz von Wasser bilden sich kleine rectanguläre Blättchen, deren alkoholische Lösung sauer reagirt und von Wasser gefällt wird.

[1]) Laurent, Rev. scient. T. XVI, p. 373, und T. XVIII, p. 197 u. 279; Annalen der Chemie, Bd. LII, S. 357; Journal für prakt. Chemie, Bd. XXXV, S. 455; Compt. rend. T. XIX, p. 925; Annales de Chim. et de Phys. [3] T. XIX, p. 363; Annalen der Chemie, Bd. LXII, S. 102.

Salpetersaures Lophin: $C_{46}H_{16}N_2, HO . NO_5 + 2aq$. Feine Blättchen, löslich in Weingeist, unlöslich in Wasser. Das Krystallwasser geht beim Trocknen weg. Beim Erhitzen bläht sich dieses Salz unter Entwickelung rother Dämpfe auf, worauf ein Rückstand bleibt, dessen Zusammensetzung nach Laurent der Formel $C_{46}H_{17}N_2O_4$ entspricht.

Chlorwasserstoffsaures Lophin: $C_{46}H_{16}N_2, HCl$. Wohl ausgebildete Krystallblättchen, welche man durch Kochen von Lophin mit chlorwasserstoffhaltigem Weingeist und Abkühlen erhält. Die Krystalle werden am schönsten erhalten, wenn man das erste Product in einer grofsen Menge siedenden Alkohols auflöst und dieser Lösung kochendes Wasser zusetzt. Die Lösung des chlorwasserstoffsauren Lophins zeigte nicht die mindeste Einwirkung auf das galvanisirte Licht.

Lophin-Platinchlorid: $C_{46}H_{16}N_2, HCl + PtCl_2$. Lange Lamellen von blass orangegelber Farbe, welche sich nach einigen Stunden aus einer siedenden Mischung von chlorwasserstoffsaurem Lophin und Platinchlorid absetzten.

Was die Zersetzungen des Lophins anlangt, so ist bis jetzt nur sein Verhalten gegen Brom und Salpetersäure etwas genauer studirt worden.

Mit Brom liefert das Lophin unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure ein Product, welches, in Aether und Alkohol gelöst, in schönen gelben Krystallen anschiefst. Beim Erhitzen lassen diese Krystalle Brom entweichen; mit Wasser gewaschen zerfallen sie zu einem weifsen Pulver.

Salpetersäure zerlegt das Lophin beim Sieden; es entsteht eine ölartige Materie, welche beim Erkalten erstarrt. Mittelst siedenden Alkohols gereinigt, stellt sie ein krystallinisches Pulver von orangegelber Farbe dar, welches bei mäfsiger Wärme schmilzt und sich ohne Zersetzung zu verflüchtigen scheint, dann aber plötzlich unter Ausscheidung von Kohle verbrennt. Wenig löslich in siedendem Alkohol, löst es sich in alkoholischer Kalilösung, aus welcher es durch Wasser wieder gefällt wird. Bei einer Temperatur getrocknet, bei welcher dieser Körper anfängt zu schmelzen, zeigt er die Zusammensetzung $C_{46}H_{13}N_5O_{12} = C_{46}H_{13}(NO_4)_3N_2$, und kann daher als Trinitrolophin bezeichnet werden. *H.*

Lorbeercampher s. Laurin und auch Laurineencampher im Art. Campher, Suppl., da dieser Name für beide Stoffe gebraucht wird.

Lorbeeröl, ätherisches. Durch Destillation von Lorbeeren mit Wasser kann, nach Brandes[1]), ein schwach gelblich gefärbtes Oel von 0,914 specif. Gew. gewonnen werden, das in Alkohol und Aether leicht löslich ist und Lackmus schwach röthet. Es besitzt einen bitteren Geschmack und starken Geruch. Es erstarrt leicht noch über dem Gefrierpunkt. Durch Rectification erhält man ein cajeputähnlich riechendes Oel von 0,857 specif. Gew. und bei höherem Siedepunkt geht ein Oel von 0,885 specif. Gew. über. Brandes fand in beiden nahezu dieselben Verhältnisse an elementaren Bestandtheilen, aus denen er die Formel $C_{20}H_{16}O$ berechnet. In der Retorte bleibt eine gebräunte, harzartige, sauerstoffreiche Masse, die nur 73 Proc. Kohlenstoff enthält.

[1]) Arch. der Pharm., Bd. XXII, S. 160.

Es wäre wohl möglich, dass die von Brandes analysirten Oele nur aus Gemengen eines sauerstofffreien Oeles mit eigentlichem Campher beständen.

Unter dem falschen Namen Lorbeeröl, Lorbeerterpenthinöl, *Laurel turpentin*, wird ein Oel einer Ocoteaart, welches daher auch Ocoteaöl genannt wird, in den Handel gebracht und ist von Stenhouse[1]) untersucht worden. Es besitzt bei 13,3° C. ein specif. Gew. von 0,864, ist durchsichtig, gelblich, von terpenthinähnlichem, aber angenehmem Geruch, enthält eine flüchtige Säure, welche salpetersaures Silberoxyd reducirt und hat dieselbe Zusammensetzung wie Terpenthinöl, C_5H_4. Wird es mit Weingeist und etwas Salpetersäure versetzt, so bilden sich im Verlaufe einiger Monate eine grofse Menge Krystalle von tiefgelber Farbe. Durch Umkrystallisiren erhält man sie rein und farblos, geschmack- und geruchlos. Sie schmelzen bei 150° und beginnen bei 130° zu sublimiren. Sie sind isomer und isomorph mit dem Terpenthin- oder Cederölhydrat und ihre Zusammensetzung wird am wahrscheinlichsten durch die Formel $C_5H_4 + HO$ ausgedrückt. Mit wasserfreier Phosphorsäure der Destillation unterworfen wird das Oel regenerirt. In Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit rothgelber Farbe, es entwickeln sich dabei Lackmus stark röthende Dämpfe, und Wasserzusatz fällt ein zähes Harz. *V.*

Lorbeeröl, fettes, *Ol. Laurinum unguinosum*, wird durch Auspressen der frischen Lorbeeren oder durch Auskochen derselben mit Wasser erhalten. Es hat eine grüne Farbe, den Geruch der Beeren, butterartige Consistenz, ist aber stets etwas körnig, schmilzt schon bei Handwärme, Alkohol entzieht ihm das ätherische Oel nebst der grünen Farbe und hinterlässt unreines Laurostearin. Es wird äufserlich als Salbe angewendet. Bisweilen wird es nachgemacht, indem Butter mit gepulverten Lorbeeren gekocht und durch Zusatz von Sadebaumblättern grün gefärbt wird. Dies ist daran kenntlich, dass es beim Schütteln mit dem 5—6 fachen Volumen Alkohol wenig an Gewicht verliert. *V.*

Lorbeertalgsäure, syn. mit Laurostearinsäure.

Lorbeerterpenthinöl u. Lorbeerterpenthinölhydrat s. Lorbeeröl, ätherisches.

Loth s. Löthen u. Gewichte.

Luchonin, ein wahrscheinlich mit dem Glairin, Baregin oder Gliadin identischer, stickstoffhaltiger Körper, welcher, nach Barrau, in den Schwefelthermen von Bagnères de Luchon aufgelöst ist. Diese Substanz färbt sich am Lichte grün, wird durch Erhitzen auf + 81° C., sowie durch Zusatz von Alkohol coagulirt, von Säuren in grünlich-blauen Flocken niedergeschlagen. Der Niederschlag löst sich in kohlensaurem Kali mit purpurrother Farbe und wird aus der Auflösung durch Salpetersäure wieder blau gefällt. *Wp.*

Luft, atmosphärische, s. Atmosphäre.

» brennbare i. e. Wasserstoff.

» dephlogistisirte, i. e. Sauerstoff.

[1]) Annal. der Chemie, Bd. XIL, S. 309, und Bd. L, S. 155.

Luft, fixe, i. e. Kohlensäure.

» hepatische, i. e. Schwefelwasserstoff.

» inflammable, i. e. Wasserstoff.

» mephitische, veralteter Name theils für Stickstoff, theils für Kohlensäure.

» phlogistisirte, i. e. Stickstoff.

Luftelektricität. Das Daseyn von Elektricität und von elektrischen Wirkungen in der Atmosphäre ist zuerst von Franklin nachgewiesen worden; indem es ihm mit Hülfe seines elektrischen Drachen gelang (1752), Elektricität aus den Wolken herabzuleiten und durch geeignete Experimente deren Uebereinstimmung mit der Maschinenelektricität darzuthun.

Dieser Versuch ist an vielen Orten wiederholt worden. Man hat gefunden, dass nicht nur die schweren Gewitterwolken, sondern die Wolken überhaupt fast immer Elektricität besitzen. Bald zeigt sich dieselbe von positiver, bald von negativer Beschaffenheit, und oft wechseln in einem vorüberziehenden Gewölke beide Zustände rasch mit einander ab. Die Ladungen sind jedoch meistens zu schwach, um Explosionen wie der Blitz hervorbringen zu können; sie werden durch Regen oder Schnee allmälig zur Erde herabgeleitet. Das Gewitter ist also nur die Folge einer ungewöhnlich starken Anhäufung des elektrischen Fluidums in den Wolken.

Das Vorhandenseyn freier Elektricität in der Atmosphäre ist aber nicht auf den Umfang der Wolken beschränkt; auch bei dem gewöhnlichen Feuchtigkeitszustande, ja zur Zeit der gröfsten Trockenheit befindet sich Elektricität in der Luft, die durch empfindliche Elektroskope, welche man, mit langen, oben zugespitzten metallischen Leitern verbunden, dem freien Luftraume aussetzt, angezeigt wird. Sie ist gewöhnlich, bei heiterer Witterung immer, positiv. Ihre Intensität nahe über dem Erdboden ist gering, nimmt aber zu, je höher das zur Prüfung derselben bestimmte Instrument getragen wird. An Orten, die nirgends durch benachbarte höhere Punkte beherrscht werden, findet man immer Elektricität in der Luft, deren Intensität bei zunehmender Höhe so rasch zunimmt, dass Höhenunterschiede von wenigen Fufsen einen merklichen Einfluss haben. An mehreren Orten, wo man die Beobachtungen regelmäfsig fortgesetzt hat, ergab sich, dass die Luftelektricität in verschiedenen Jahreszeiten eine sehr ungleiche Stärke besitzt. Im Januar erreicht sie das Maximum ihrer Intensität, nimmt dann bis zum Juni, der Zeit des Minimums, fortwährend ab und vermehrt sich allmälig wieder bis Ende des Jahres. Auch hat man tägliche Schwankungen erkannt; zwei Maxima, Morgens und Abends gegen 10 Uhr; zwei Minima, das eine um 2 Uhr nach Mitternacht, das andere um 4 Uhr Nachmittags.

Die Ursache dieser Schwankungen, sowie des Daseyns der Luftelektricität überhaupt ist bis jetzt so gut wie unbekannt. Zwar hat man mehrere Einflüsse als Quellen der Luftelektricität geltend zu machen gesucht, insbesondere die Reibung bewegter Luft an hervorragenden Gegenständen, die Dampfbildung, den Verbrennungsprocess kohlenstoffhaltiger und wasserstoffhaltiger Körper, den Vegetationsprocess. Alle zufällige Einwirkungen, wie Reibungsprocesse, wenn auch durch dieselben Elektricität in einer in Betracht kommenden Menge in die Luft aus-

gestreut werden sollte, lassen sich wohl nicht mit Recht als Ursache regelmäſsig wiederkehrender Zustände betrachten; die Dämpfe erzeugen nach neueren Untersuchungen Elektricität nur in dem Falle tumultuarischer Entwickelung und in Folge einer Reibung zerstäubter Wassertheilchen an den Wänden der Gefäſse. Die von Pouillet behauptete Elektricitätserregung durch das Wachsthum der Pflanzen wird bezweifelt, und auch diejenige durch den Verbrennungsprocess bedarf noch sehr der Bestätigung, wenn es schon richtig ist, dass mit Hülfe brennender Körper Elektricität in dem Condensator gesammelt werden kann.

Mehrere Physiker haben geglaubt, die Niederschläge atmosphärischer Flüssigkeit als eine Quelle der Luftelektricität betrachten zu müssen, und haben hiernach die Entwickelung der Wolkenelektricität aus der Wolkenbildung selbst abgeleitet. Diese Vorstellung wird jedoch durch keine wohl begründete Erfahrung gerechfertigt. Mit Wahrscheinlichkeit lässt sich nur voraussetzen, dass die Wolkenfeuchtigkeit mehr oder weniger, je nach der Stärke des Niederschlags, dahin wirkt, die im Umfange einer Wolke bereits vorhandene Elekricität an ihrer Oberfläche zu sammeln. Eine in der Luft schwebende Wolke muss sich in dieser Beziehung wie jeder andere Leiter verhalten, der von einem schlecht leitenden Mittel umgeben ist. Die Gewitterwolke unterscheidet sich nur dadurch, dass ihre durch den stärkeren Wasserniederschlag erhöhte elektrische Leitungsfähigkeit eine raschere Bewegung der Elektricität und folglich eine stärkere Anhäufung an der Oberfläche begünstigt. Man sollte hiernach erwarten, dass das so angehäufte Fluidum stets das positive sey, denn nur dieses wird in trockener Luft gefunden. Gleichwohl kommen in den Wolken beide Elektricitäten vor. Dies wird jedoch begreiflich, wenn man beachtet, dass Umfang und Stärke des Wasserniederschlags, sowie die Intensität der Luftelektricität und also auch die elektrische Anhäufung in Wolken, welche in den verschiedenen Höhen des Dunstkreises entstehen, gewöhnlich ebenfalls verschieden seyn werden. Wenn sich aber Elektricität der einen Art auf einem Leiter in verhältnissmäſsig bedeutenderer Menge befindet, als auf andern der Umgebung, so wird in diesen der Gegensatz durch Vertheilung hervorgerufen. In Folge der wechselseitigen Einwirkung ungleich stark elektrischer Wolken können also beide Elektricitäten auftreten, wenn schon ursprünglich nur die eine in der Atmosphäre vorhanden war.

Der elektrisch vertheilende Einfluss einer Gewitterwolke erstreckt sich aber nicht bloſs auf anderes Gewölk Sowie eine schwere Wolke vorüberzieht, wird der natürliche elektrische Zustand aller Körper ihrer Umgebung aufgehoben. Auf solche Weise wird auch an der Erdoberfläche das ungleichnamige Fluidum entwickelt, und häuft sich allmälig an, je näher die Wolke rückt; es nimmt eben so allmälig wieder ab, wenn sich die Wolke entfernt. Ein Mensch, diesem Einflusse ausgesetzt, würde nichts davon empfinden, aber durch plötzliche Entladung der Wolke nach einer ganz andern Richtung, z. B. nach einer andern Wolke, wodurch ihre Wirkung auf die Erde eben so plötzlich aufhören müsste, könnte er, ohne selbst vom Blitze getroffen zu seyn, durch bloſsen Rücktritt der in ihm angesammelten Elektricität, durch den sogenannten Rückschlag, eine sehr heftige und selbst lebensgefährliche Erschütterung erhalten.

Durch die wechselseitige Anziehung der Wolkenelektricität und hres Gegensatzes auf der Erde können die Gewitterwolken genöthigt

werden, sich tiefer herabzusenken, und wenn sich gute Leiter, z. B. hohe Gebirge oder grofse Wassermassen, in der Nähe vorfinden, so kann dadurch ihre Bewegung aufgehalten und selbst ihre Richtung geändert werden. Je mehr Elektricität eine Wolke enthält, je tiefer sie sich senkt, je feuchter und besser leitend die zwischen ihr und der Erde befindliche Luftschicht ist, je besser die benachbarten Erdkörper selbst leiten, desto vollständiger wird das der Wolkenelektricität gleichartige Fluidum zurückgedrängt, das ungleichartige angezogen; desto wahrscheinlicher ist der Eintritt der elektrischen Entladung des Blitzes.

Die gewöhnlich sehr grofse Länge des Blitzes, wenn er die elektrische Ausgleichung zwischen zweien Wolken vermittelt, erklärt man aus der unvollkommenen Leitfähigkeit der Wolken, wodurch bewirkt wird, dass der Blitz nicht sowohl einen einzigen überschlagenden Funken bildet, als vielmehr eine Funkenreihe, ähnlich dem Funken-Uebergange bei einer Blitztafel.

Die Wirkungen des Blitzes gleichen im Allgemeinen denjenigen, welche man durch die Entladung der elektrischen Batterie und durch den elektrischen Funken hervorbringt; sie unterscheiden sich von diesen nur in der Stärke. Der Blitz sucht vorzugsweise die nächsten und besten Leiter auf, benachbarte Wolken, die Gipfel der Berge, die Masten der Schiffe, hohe Thürme, Bäume oder andere hervorragende und zugleich leitende Gegenstände. Setzen sich seinem Laufe bedeutende Hindernisse entgegen, so wird derselbe stets durch Erscheinungen, die bald mehr, bald weniger in die Sinne fallen, bezeichnet. Körper von grofsem Umfange und bedeutendem Gewichte findet man nicht selten durch den Blitz aus der Stelle gerückt, zerrissen, zertrümmert. Verbrennliche Körper können entzündet, schmelzbare geschmolzen, spröde durchbohrt, zersplittert, zerstäubt, das thierische Leben kann zerstört werden.

Trifft der Blitz auf solche Erdkörper, die seiner Fortbewegung und Ableitung in gut leitende Erdmassen keinen merklichen Widerstand entgegensetzen, so hinterlässt er keine Spur seiner Einwirkung. So ist z. B. kein Fall bekannt, dass eiserne Ableitungsstangen von $\frac{1}{4}$ Quadratzoll Querschnitt, die sich in gutem Stande und mit feuchtem Erdreiche in gut leitender Verbindung befanden, durch den Blitz irgend eine Veränderung erfahren hätten. Kupferdrähte leiten selbst bei geringerer Dicke die Wolkenelektricität spurlos ab. Doch hat man bei telegraphischen Leitungen wiederholt die Erfahrung gemacht, dass Kupferdrähte von nur zwei bis drei Millimeter Dicke durch heftige elektrische Entladungen abgeschmolzen wurden.

Der Blitz, indem er die feuchte Luft durchdringt, bewirkt die Erzeugung geringer Mengen von Salpetersäure, die dann mit dem Gewitterregen herabkommt und sich darin nachweisen lässt. Diese Salpetersäure-Bildung kann auch, wie Cavendisch zuerst gezeigt hat, durch die gewöhnlichen elektrischen Funken bewirkt werden. *B.*

Luftgütemesser s. **Eudiometer**.

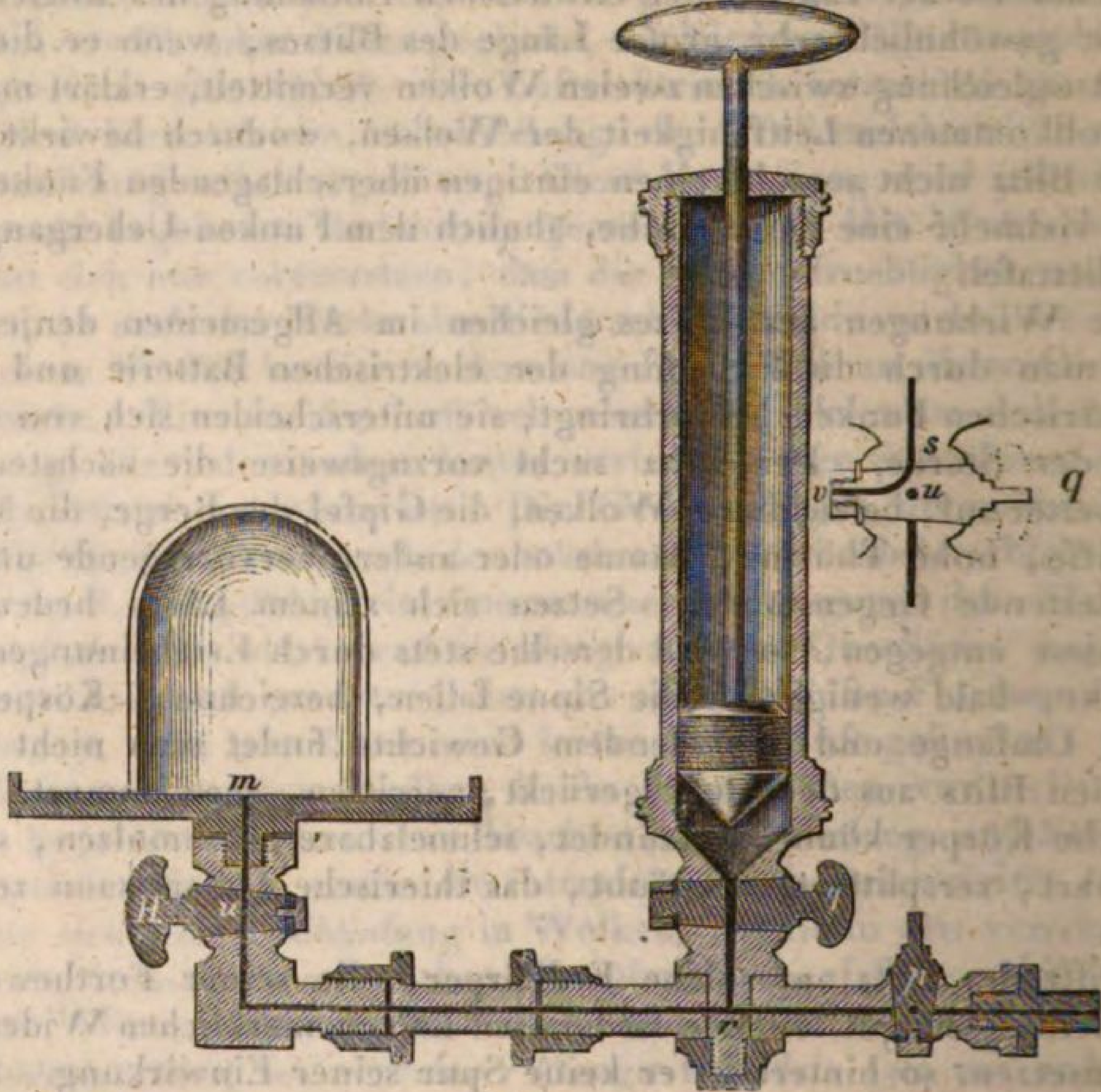
Luftmörtel s. **Mörtel**.

Luftpumpe. Diese dem Physiker und Chemiker unentbehrliche, von Otto v. Guerike im Jahre 1650 erfundene Geräthschaft wird bekanntlich gebraucht, um die Luft in einem gegebenen Raume zu ver-

dünnen, oder auch um dieselbe zu verdichten. Zu beiden Zwecken erhält die Luftpumpe im Wesentlichen einerlei Einrichtung.

In einem hohlen, inwendig sehr glatten Cylinder, dem Stiefel, lässt sich ein luftdicht anschliefsender Kolben auf- und niederbewegen. Das eine Ende dieses Cylinders kann ganz offen seyn, das andere Ende steht nur durch eine sehr enge, mittelst eines Hahns verschliefsbare Oeffnung in Verbindung mit aufsen (Fig. 292).

Fig. 292.



Der Hahn *q* (Senguerd'sche Hahn) ist doppelt durchbohrt. Die eine Durchbohrung *u* leitet bei der in der Figur angedeuteten Stellung zu dem engen Canale *nm*. Durch eine Viertels-Umdrehung wird der Mund *s* der zweiten Durchbohrung *sv* vor die Oeffnung am untern Ende des Stiefels gebracht und dadurch eine Verbindung des inneren Stiefelraums mit der äufseren Luft bewerkstelligt. Der Canal *nm* ist durch zwei Hähne, *p* und *H*, mit einfacher Durchbohrung verschliefsbar. Der Arm *rn* desselben dient, um nach Bedürfniss einen Behälter luftdicht anschrauben zu können. Der Arm *rm* öffnet sich in der Mitte einer eben abgeschliffenen Platte, des Tellers, worauf Behälter mit abgeschliffenem und fettig gemachtem Rande, sogenannte Recipienten, z. B. Glasglocken, luftdicht aufgesetzt werden können. Der Teller ist von Messing oder, zu chemischen Zwecken besser, von dickem Spiegelglas.

Hebt man den Kolben, während der Hahn *q* die in der Hauptzeichnung angegebene Stellung hat, so dringt ein Theil der im Canale und in der Glocke enthaltenen Luft vermöge ihrer elastischen Kraft in den Stiefelraum unterhalb des Kolbens. Giebt man hierauf dem Hahn die zweite Stellung, so wird die auf diese Weise aus der Glocke entfernte und davon getrennte Luft durch Niederdrücken des Kolbens in

die Atmosphäre getrieben. Eine Wiederholung dieses Spiels bedingt eine abermalige Verdünnung der Luft in der Glocke u. s. f., so lange ihre Ausdehnsamkeit Kraft genug besitzt, um durch die Oeffnung *u* des Hahns in den Stiefel eindringen zu können.

Um die Luft zu verdichten, verfährt man umgekehrt, d. h. man hebt den Kolben, während die Durchbohrung *s o* des Hahns nach oben gekehrt ist. Dadurch füllt sich der Stiefel mit atmosphärischer Luft, die dann durch eine Viertels-Umdrehung des Hahns in Verbindung mit dem Canale *n m* gesetzt und durch den Niedergang des Kolbens in ein bei *n* oder *m* befestigtes Gefäfs gepresst werden kann.

Die in Fig. 292 in $1/4$ natürlicher Gröfse abgebildete Luftpumpe besitzt bei 16 Par. Linien Stiefelweite eine zum Bedarf des Chemikers in den meisten Fällen vollkommen ausreichende Wirksamkeit, und lässt sich doch wegen der Einfachheit der Construction für geringe Kosten herstellen. Die Bewegung des Kolbens, obschon sie unmittelbar mit der Hand geschieht, erfordert keine grofse Kraft (so lange wenigstens die Liderung des Kolbens hinreichend mit Knochenöl getränkt bleibt) und gestattet daher ein rasches Auspumpen. Der Stiefel kann nach Bequemlichkeit eine senkrechte oder geneigte Stellung erhalten. Das Ganze sitzt fest auf einem starken Brette.

Die Leitung des Hahns mit der Hand während des Auspumpens ist mit einiger Unbequemlichkeit verknüpft. Man zieht daher dieser Hahnluftpumpe häufig die Ventilluftpumpe vor. Letztere trägt statt des doppelt durchbohrten Hahns zwei Klappen (Ventile), von denen die eine am Boden des Cylinders, die andere im Kolben angebracht ist, und welche sich beide im gleichen Sinne öffnen.

Fig. 293 zeigt einen Kolben mit Ventil. Dieses sitzt auf dem in Fig. 294 besonders gezeichneten Schraubenstücke *a*, mitten im Kolben.

Fig. 293.

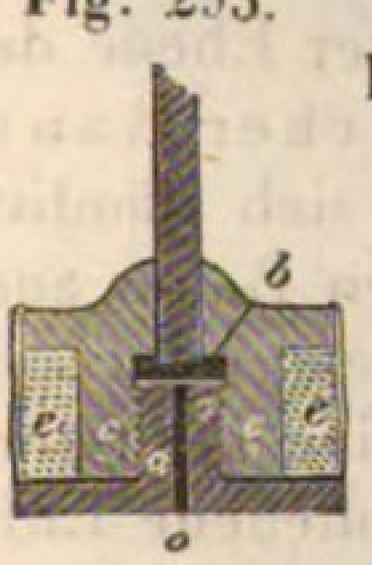


Fig. 294.



Es besteht aus einem Streifen Wachstaffet *r*, welches auf der geebneten Querschnittsfläche des der Länge nach durchbohrten Schraubenstücks aufgebunden ist, so dass es die Oeffnung *o* bedeckt. Dieselbe Einrichtung hat das im Boden des Stiefels sitzende Ventil. Hebt man den Kolben, so entsteht unter demselben ein leerer Raum; das Bodenventil (auch Saugventil) wird durch die überwiegende Spannkraft der Luft in der Glocke aufgestofsen, das Kolbenventil dagegen durch die Spannkraft der äufseren Luft fester angedrückt. Beim Niedergang des Kolbens geschieht gerade das Umgekehrte.

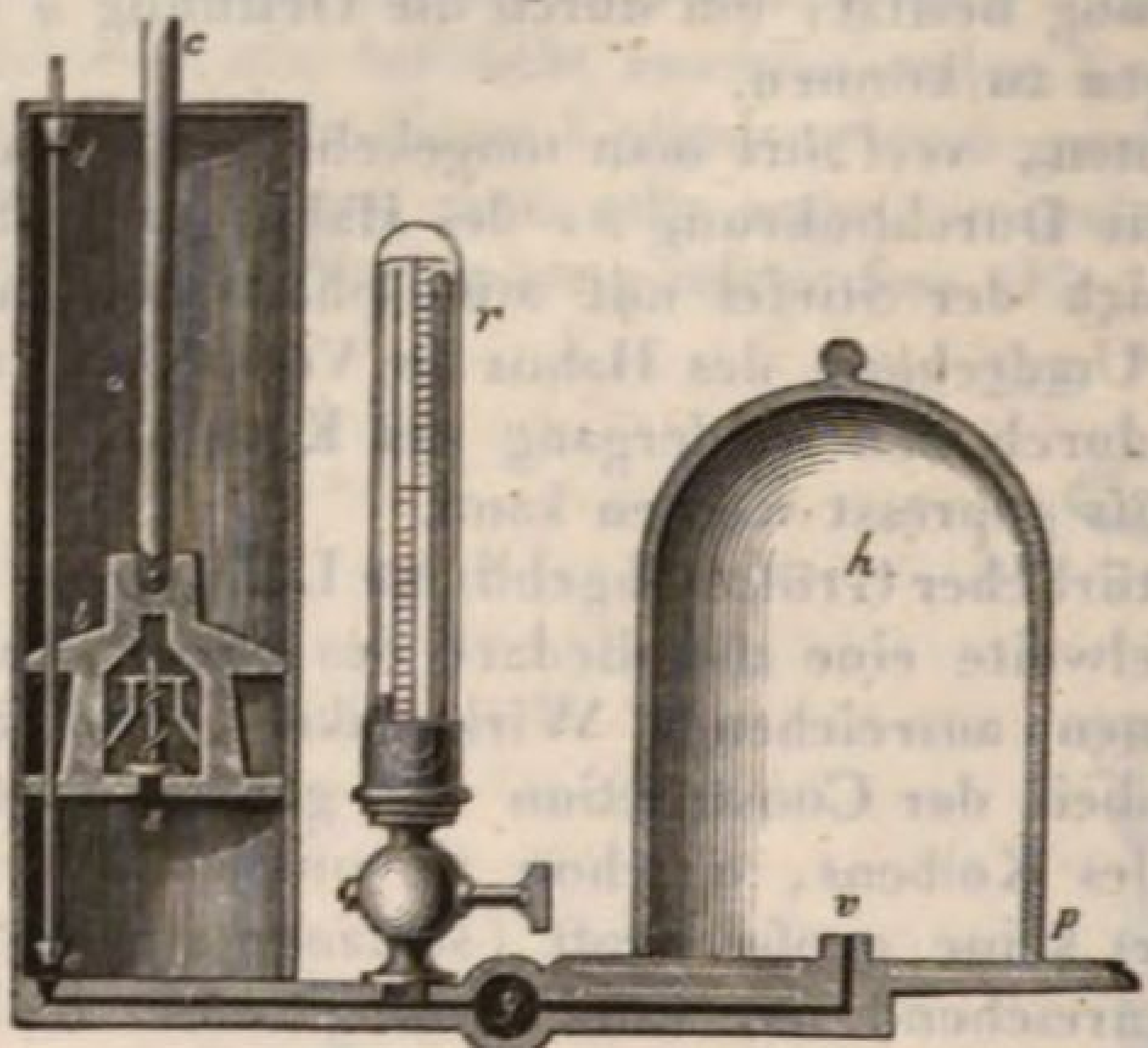
Soll die Pumpe zum Verdichten der in der Glocke enthaltenen Luft benutzt werden, so müssen sich, wie leicht einzusehen, beide Ventile im entgegengesetzten Sinne öffnen. Eine Ventilluftpumpe kann also nicht zugleich zum Verdünnen und zum Verdichten dienen.

Das beschriebene Ventil (Blasenventil), wenn es sich auch durch seine Einfachheit empfiehlt, erlaubt keinen sehr hohen Grad der Verdünnung (nicht unter 5 — 6 Par. Linien Quecksilberdruck), weil auf der einen oder andere Seite immer noch so viel Uebergewicht des Drucks vorhanden seyn muss, um nach Erforderniss das Streifchen Wachstaffet von der Oeffnung zu heben oder fester anzudrücken.

Dieser Uebelstand ist bei dem von dem Mechaniker Cuthbertson zuerst in Anwendung gebrachten Metallventile beseitigt. Eine Stange *de*

(Fig 295) bewegt sich luftdicht und mit harter Reibung in dem Kolben der Luftpumpe. Sie trägt das kegelförmige Ventil *e*, welches, während der Kolben niedergeht, eine entsprechende Oeffnung im Boden des Stiefels luftdicht schliefst und so ausfüllt, dass die obere Fläche des Ventils mit der Ebene der Bodenplatte zusammenfällt. Beim Aufgange des Kolbens wird es eine kleine Strecke (bis nämlich die Wulst *d* an der oberen Schlussplatte des Stiefels anstöfst) mit demselben gehoben, und öffnet dadurch den freien Zutritt der Luft aus der Glocke zu dem unteren Stiefelraume. Obige Figur zeigt die Cuthbertson'sche Luftpumpe nicht in ihrer ursprünglichen Gestalt, sondern in einer Abänderung, welche Fortin derselben gegeben hat. Nach der ursprünglichen Einrichtung sitzt der cylindrische Messingstab *de* in der Mitte des Kolbens luftdicht in einer Lederbüchse und bewegt sich frei in der hohlen Kolbenstange. Ein regelmäfsiger Gang des Ventils scheint dadurch gesicherter, als wenn es wie in Fig. 295 an der Seite angebracht ist. Das Kolbenventil *s* ist am besten ebenfalls kegelförmig und so eingerichtet, dass, wenn es sich schliefst, seine untere Fläche mit der des Kolbens eine Ebene bildet. Denn es ist von Wichtigkeit, dass bei der tiefsten Stellung des Kolbens zwischen seiner unteren Fläche und der Ebene des Stiefelbodens möglichst wenig Raum, sogenannter schädlicher Raum zurückbleibe. Bei fortgesetztem Auspumpen nähert man sich nämlich mehr und mehr einer Gränze, wobei die den schädlichen Raum ausfüllende Luft von atmosphärischer Dichtigkeit, indem sie, dem aufgehenden Kolben folgend, sich im Stiefelraume ausbreitet, keine geringere Spannung besitzt, als die in der Glocke noch zurückgebliebene Luft. Der weiteren Verdünnung der letzteren sind dadurch Gränzen gesetzt, die jedoch um so weiter entfernt liegen, je kleiner der schädliche Raum im Vergleiche zum ganzen Inhalte des Stiefels ist.

Fig. 295.



Wenn der Stiefel der Luftpumpe eine gröfsere Weite besitzt, als die bei Fig. 292 angenommene, so lässt sich der Kolben unmittelbar mit der Hand nicht mehr bequem leiten. Er muss dann eine gezahnte Stange erhalten, und wird mittelst Kurbel und Triebwerk auf und nieder bewegt. Bei diesen gröfseren Pumpen veranlasst schon der Gegendruck der äufseren Luft, beim jedesmaligen Aufziehen des Kolbens einen sehr bedeutenden Widerstand. Um ihn zu vermeiden, versieht man den Stiefel mit einer luftdicht anschliefsenden Deckplatte, durch welche die Kolbenstange mittelst einer Stopfbüchse geht. In dieser Platte befindet sich ein kleines Loch, das durch ein nach aufsen sich öffnendes Ventil geschlossen ist. Bei den Hahnluftpumpen ist es nöthig, die nach aufsen mündende Oeffnung des Hahns mit einem ähnlichen Ventile zu

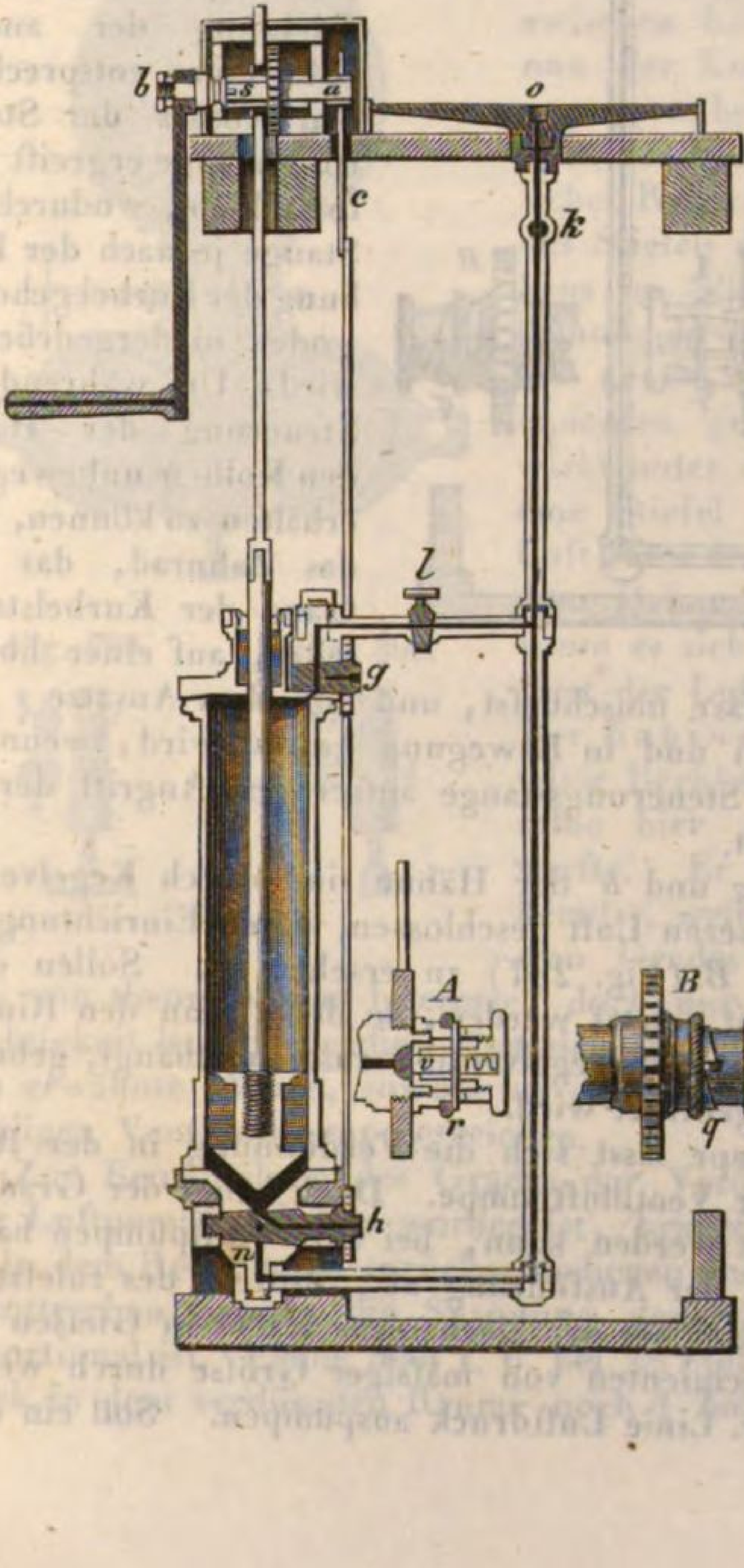
versehen. Beide Ventile müssen von der Hahnluftpumpe abgenommen werden, wenn man dasselbe zum Verdichten gebrauchen will.

Ventilluftpumpen, bei welchen das obere Ende des Stiefels nach der eben beschriebenen Weise durch Stopfbüchse und Ventil geschlossen ist, gewähren den Vortheil, dass die in ihrem schädlichen Raume sich ansammelnde Luft immer nur die in dem oberen Stiefelraum noch herrschende Dichtigkeit annehmen kann. Der Vortheil des schädlichen Raumes ist dadurch fast ganz beseitigt.

Häufig giebt man der Luftpumpe zwei neben einander stehende Stiefel, die abwechselnd in Wirksamkeit treten, indem ihre Kolbenstangen mit dem Triebwerke so verbunden sind, dass, wenn die eine niedergeht, die andere sich hebt. Man erhält dadurch den Vortheil, dass der Luftverdünnungsprocess fast unausgesetzt fortgeht. Daher der Name d o p p e l t w i r k e n d e L u f t p u m p e. Der vorher erwähnte Widerstand des Luftdrucks gleicht sich bei dieser Einrichtung, wie man leicht sieht, von selbst aus.

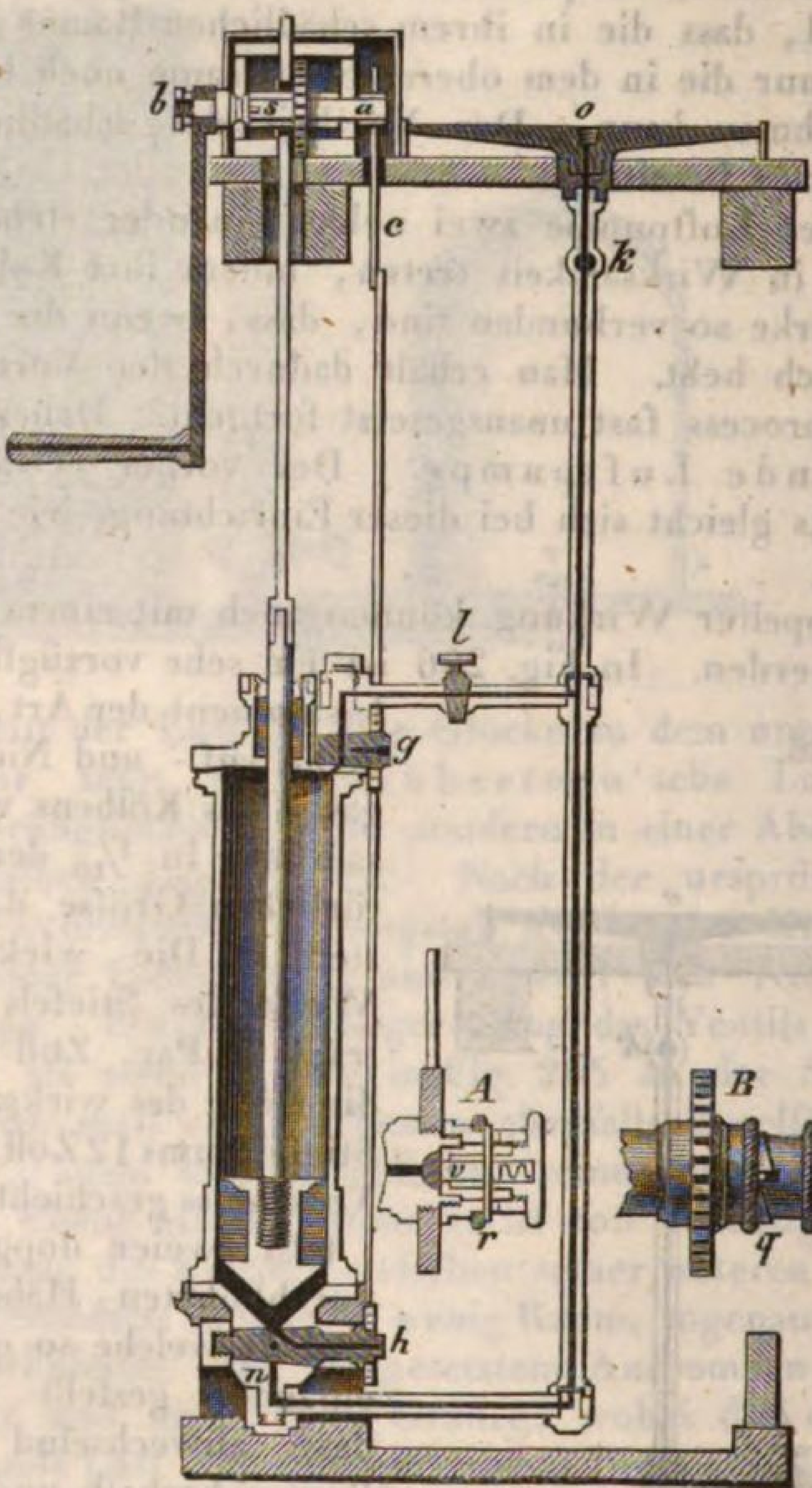
Luftpumpen von doppelter Wirkung können auch mit einem einzigen Stiefel ausgeführt werden. In Fig. 296 ist ein sehr vorzügliches Instrument der Art, das beim Auf- und Niedergang des Kolbens wirksam ist, in $1/_{10}$ der natürlichen Gröfse dargestellt. Die wirkliche Weite des Stiefels beträgt 3 Par. Zoll und die Höhe des wirksamen Stiefelraums 12 Zoll. Der Verschluss geschieht mittelst zweier doppelt durchbohrten Hähne *g* und *h*, welche so gegen einander gestellt sind, dass abwechselnd der Raum oberhalb und unterhalb des Kolbens mit dem Canale *no*, der zu dem Teller führt, oder mit der äufseren Luft in Verbindung gesetzt wird. An dem Kopfe jedes Hahns sitzt ein Zahnrad, dessen Zähne in die entsprechenden Zähne einer Stange *ch* eingreifen, wodurch die gleichzeitige Steuerung beider Hähne gestattet ist. Um aber beim Gebrauch der Luftpumpe der Aufmerksamkeit auf die Stellung der Hähne überhoben zu

Fig. 296.



seyn, ist eine von Röfsler erdachte, sehr sicher gehende Vorrichtung zur Selbststeuerung angebracht.

Fig. 297.



An dem Ende *a* der Kurbelaxe *ab* sitzt eine messingene Scheibe, die sowohl auf der einen wie auf der anderen Seitenfläche einen federnden Zahn trägt. Diese nach einer Richtung festgehaltenen, nach der andern Seite leicht beweglichen, durch die Federn aber immer in ihre Lage zurücktretenden Zähne sind so gestellt, dass bei der Drehung der Axe nach der einen Richtung der eine Zahn, bei der Drehung nach der andern Richtung der andere Zahn einen entsprechenden Ansatz der Steuerungsstange ergreift und fortschiebt, wodurch die Stange je nach der Drehung der Kurbel gehoben oder niedergedrückt wird. Um während der Steuerung der Hähne den Kolben unbeweglich erhalten zu können, sitzt das Zahnrad, das den Gang der Kurbelstange leitet, auf einer hohlen Walze, welche die Kurbelaxe umschliefst, und von dem Ansatze *s* derselben erst dann ergriffen und in Bewegung gesetzt wird, wenn die Hähne gestellt und ihre Steuerungsstange aufser den Angriff der federnden Zähne getreten ist.

Die Ausmündungen *g* und *h* der Hähne sind durch Kegelventile gegen den Zutritt der äufseren Luft geschlossen, deren Einrichtung aus den Zeichnungen *A* und *B* (Fig. 297) zu ersehen ist. Sollen diese Ventile aufser Wirksamkeit gesetzt werden, so dreht man den Ring *q*, wodurch ein Stift *r*, der mit dem Kegelventil *v* zusammenhängt, gehoben und so letzteres bleibend geöffnet wird.

Mit der Hahnluftpumpe lässt sich die Verdünnung in der Regel weiter treiben als mit der Ventilluftpumpe. Doch hängt der Grad der Verdünnung, der erreicht werden kann, bei allen Luftpumpen hauptsächlich von der Feinheit der Ausführung ab. Mittelst des zuletzt beschriebenen Instruments, welches der Mechanicus Hoss in Giefsen verfertigt hat, kann man Recipienten von mäfsiger Gröfse durch wenige Kolbenstöfse bis zu 1 Par. Linie Luftdruck auspumpen. Soll ein noch

etwas stärkerer Grad der Verdünnung erreicht werden, so schliefst man den Hahn *k*, entfernt die Stange *ch* aus dem Eingriffe des Hahns *h* (was mittelst einer in der Figur nicht sichtbaren Schraube leicht geschehen kann) und dreht letzteren um 90°, um ihm die Stellung des Hahns *g* zu geben. Alsbald dringt der gröfste Theil der im schädlichen Raume unter dem Kolben noch vorhandenen Luft in den Stiefelraum oberhalb des Kolbens, und man kann durch Aufziehen des letzteren (wobei der Hahn *g* sich dreht und die obere Verbindung zwischen Stiefel und Teller wieder unterbricht) und Oeffnen des Hahns *k* von Neuem Luft aus der Glocke entfernen. Es ist leicht einzusehen, dass diese Operation, so oft man will, wiederholt werden kann.

Bei der doppelt wirkenden Ventilluftpumpe lässt sich der Nachtheil des schädlichen Raums auf ähnliche Weise durch Anbringung des nach Babinet benannten Hahns vermindern. Dieser Hahn befindet sich zwischen beiden Stiefeln im Bodenstück der Luftpumpe (Fig. 298) und ist mehrfach, sowie man aus den Zeichnungen (Fig. 299 und 300) ersieht, durchbohrt. Im Boden des Stiefels *a* befindet sich aufser der Ventilöffnung noch eine zweite Oeffnung, die, wenn der Hahn die Stellung *r* erhält, eine Verbindung zwischen beiden Stiefeln herstellt. Ist nun der Kolben des Stiefels *d* aufgezogen, während der des Stiefels *a* aufsitzt, so dringt die Luft aus dem schädlichen Raum des letzteren in den Raum des Stiefels *d*. Beim Aufzuge des Kolbens im Stiefel *a*, wobei die Ventilöffnung in *d* sich schliefst, kann daher ein neuer Antheil Luft aus dem Recipienten gesaugt werden. Natürlich wirkt unter diesen Umständen nur der eine Stiefel auf die Verdünnung der Luft unter der Glocke. Man giebt daher dem Hahne die Stellung *r* erst dann, wenn es sich darum handelt, den letzten Rest der Luft möglichst zu entfernen. Der Babinet'sche Hahn hat eine gewisse Berühmtheit erlangt, daher derselbe hier nicht unerwähnt bleiben durfte. Er wird übrigens nur selten benutzt, weil die Erreichung des äufsersten Grades der Verdünnung, wenn auch von theoretischem Interesse, doch nur von geringer praktischer Wichtigkeit ist. Ueberdiess lässt sich derselbe Zweck einfacher auf die oben erwähnte Weise, sowohl bei der einstiefeligen wie bei der zweistiefeligen Ventilluftpumpe erreichen.

Fig. 298.

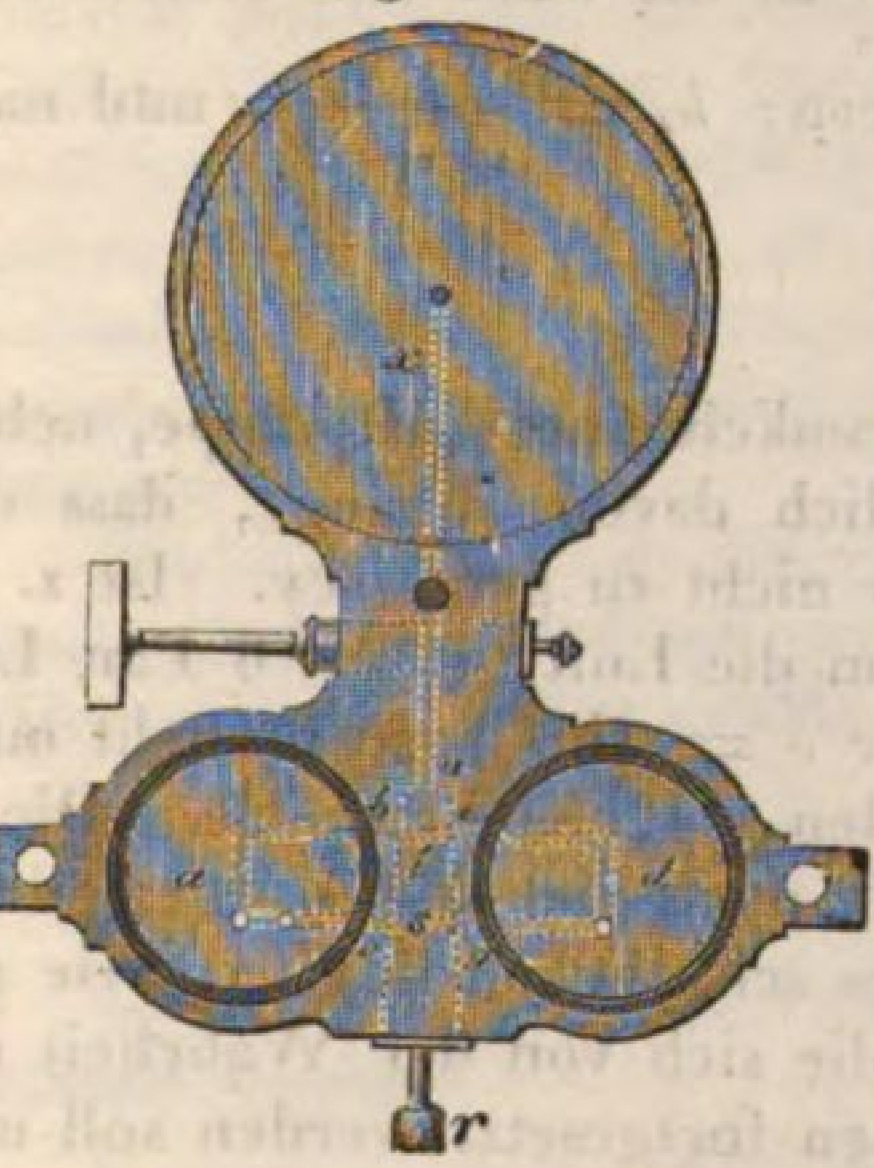


Fig. 299.



Fig. 300.



Zur Beurtheilung des Grades der Verdünnung, welcher mittelst einer Luftpumpe erhalten worden ist, braucht man nur die Spannung der in dem Recipienten zurückgebliebenen Luft zu kennen da nach dem Mariotteschen Gesetze die Spannung der Dichtigkeit der Luft direct proportional ist. Fände man z. B. bei 28 Zoll äufserem Druck, dass der Druck in dem verdünnten Raume noch 1 Zoll Quecksilber betrüge, so

würde daraus folgen, dass die Dichtigkeit der eingeschlossenen Luft bis auf $1/_{28}$ ihres anfänglichen Werthes vermindert worden, oder dass nur $1/_{28}$ der anfänglichen Menge zurückgeblieben ist.

Man könnte sich zu dieser Messung des gewöhnlichen Barometers bedienen, indem man sein offenes Ende mit dem inneren Raume der Luftpumpe in Verbindung setzte. Bequemer ist aber das abgekürzte Heberbarometer (Fig. 295, *r*), welches, von einer möglichst engen Glocke umgeben, auf dem Canale der Luftpumpe aufgeschraubt wird. Der Höhenunterschied der Quecksilbersäulen in beiden Schenkeln giebt dann den noch vorhandenen inneren Luftdruck. Dabei ist nur zu bemerken, dass der Raum über dem Quecksilber im geschlossenen Schenkel absolut luftfrei, also das abgekürzte Barometer mit großer Sorgfalt ausgekocht seyn muss.

Wenn das Verhältniss des Stiefelraums zu dem des Recipienten bekannt ist, so lässt sich die für eine gewisse Anzahl Kolbenspiele zu erreichende Verdünnung annäherungsweise im Voraus bestimmen. Es sey V der Inhalt des Stiefels, v der des Recipienten, eingerechnet die Verbindungsröhren, b der Barometerstand; so ist die nach dem ersten Kolbenspiel verminderte Spannkraft im Innern: $b_1 = \frac{v\,b}{v + V}$, und nach n Kolbenspielen $b_n = \left(\frac{v}{v + V}\right)^n b$.

Man erkennt sogleich, dass die Wirksamkeit einer Luftpumpe, neben der Güte der Ausführung, auch wesentlich davon abhängt, dass der Inhalt der Glocke gegen den des Stiefels nicht zu groſs sey. Ist z. B. $v = V$, so reichen 6 Kolbenspiele hin, um die Luft bis auf 6 Par. Lin. Quecksilberdruck zu verdünnen; ist aber $v = 10\,V$, so braucht man, um denselben Verdünnungsgrad zu erzielen, 42 Kolbenspiele. Dieses Verhältniss zeigt sich in der Wirklichkeit noch viel ungünstiger, denn die angedeutete Rechnung kann wegen des schädlichen Raums, wie gesagt, nur als eine Annäherung gelten, die sich von der Wahrheit um so mehr entfernt, je weiter das Auspumpen fortgesetzt werden soll und je gröſser v gegen V ist.

Der schädliche Raum ist beim Beginn des Kolbenzugs mit Luft von atmosphärischer Dichte gefüllt. Sein Inhalt sey αV, also die Spannung, wenn sich diese Luft im ganzen Stiefelraume ausgebreitet hat, αb. Dies ist die Gränze der erreichbaren Verdünnung. So lange sie nicht erreicht ist, wird die Luft des schädlichen Raums bei jedem folgenden Kolbenhub einen immer gröſser werdenden Theil des Stiefelraums ausfüllen müssen. Es sey z. B. nach Vollendung irgend eines Kolbenhubs x die Spannkraft im Innern, so hat die Luft des schädlichen Raums den Umfang $\frac{\alpha V b}{x}$ angenommen. Von dem wirksamen Theile des Stiefelraums ist folglich nur $V - \frac{\alpha V b}{x}$ übrig geblieben. Man sieht nun leicht, dass der hieraus entspringende Nachtheil bei fortgesetztem Auspumpen immer gröſser wird, bis endlich für $x = \alpha b$ gar kein wirksamer Stiefelraum mehr bleibt. Wird nun diese Bedingung in die Rechnung eingeführt, so findet man statt des früheren Ausdrucks $b_n = \left(\frac{v}{v + V}\right)^n b$.

nunmehr den folgenden $b_n = \left\{ \left(\frac{v}{v+V}\right)^n (1-\alpha) + \alpha \right\} b$, der erkennen lässt, dass eine Verdünnung bis zu der Gränze des Druckes αb nur nach unendlich vielen Kolbenstöfsen oder doch nur dann erreicht werden kann, wenn der Inhalt von v gegen den von V äufserst gering ist.

B.

Luftsäure i. e. **Kohlensäure.**

Luftthermometer s. **Thermometer.**

Luftzünder s. **Pyrophor.**

Lumen philosophicum, im vorigen Jahrhundert gebräuchliche Benennung der Wasserstoffgasflamme.

Luna, alchemistische Bezeichnung für Silber.

Lupinin, ein Bitterstoff, welchen Cassola aus dem Mehl der Bohnen von *Lupinus albus* dargestellt hat. Das Mehl wurde mit heifsem Alkohol ausgezogen, die Flüssigkeit zur Trockne gebracht und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Auflösung liefs sich durch Thierkohle nicht entfärben und setzte, zur Syrupsdicke abgedampft, weifse, nicht krystallinische Körner ab. Diese waren sehr bitter, durchscheinend wie arabisches Gummi, lösten sich in Wasser, Alkohol und Aether und zerflossen an der Luft. Säuren und Alkalien zeigten keine besondere Wirkung auf das Lupinin.

Reinsch hat aus den Samen von *L. varius, hirsutus, perennis* und *luteus* einen bittern Stoff gewonnen, welcher gleichfalls nicht krystallisirbar, aber in Aether unlöslich ist.

Wp.

Lupulin, Lupulit, s. **Hopfenbitter.**

Lupus metallorum, alchemistischer Name für das Antimonium crudum.

Lustgas i. e. **Stickoxydulgas** (s. d.).

Luteogallussäure, Gelbgerbsäure. Das gelbfärbende Princip der Galläpfel, von Gouibourt zuerst dargestellt und *Acide luteogallique* genannt. Sie findet sich in den Galläpfeln immer neben Gerbsäure und Ellagsäure, ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich wie die letztere. Nach Guibourt entsteht sie nicht erst durch Zerlegung der Gerbsäure beim Aufbewahren, sondern ist schon wie die Ellagsäure in den Galläpfeln fertig gebildet, sie entsteht unter dem Einflusse des Vegetationsprocesses, vielleicht aus Gerbsäure selbst. Ueber Darstellung und Eigenschaften dieser Säure vergl. Artikel »Gerbsäure« Bd. III. S. 456.

Fe.

Luteolin. Von Chevreul[1]) im Wau (*Reseda luteola*) entdeckt. Die Zusammensetzung ist nicht bekannt.

Man kocht den Wau, wie er im Handel vorkommt, $\frac{1}{4}$ Stunde mit Wasser, filtrirt die Abkochung siedend, worauf beim Erkalten sich

[1]) Journ. de chim. médic. T. 6. p. 157.

gelbliche Flocken abscheiden, welche neben verschiedenen fremden Substanzen eine weifse krystallisirbare Substanz und einen gelben Farbstoff, das Luteolin, enthalten.

Das Luteolin bildet gelbliche Nadeln, zum Theil durchscheinend, in der Hitze ohne Zersetzung flüchtig, nur wenig löslich in Wasser, die Lösung ist jedoch gelb, reagirt nicht deutlich sauer, sie färbt mit Alaun gebeizte Seide oder Wolle gelb mit einem Stich ins Grüne. Luteolin löst sich leicht in Alkohol und Aether, so wie in Alkalien, Baryt- und Kalkwasser. Die alkalische Lösung ist schön goldgelb, sie wird durch Alaun und schwefelsaures Eisenoxyd, durch essigsaures Blei und Kupfer gefällt, die Niederschläge zeigen meistens gelbe Nüancen. An der Luft absorbirt die alkalische Lösung Sauerstoff und färbt sich dann dunkler. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Luteolin mit röthlich gelber, concentrirter Salpetersäure mit orangegelber Farbe, aus letzterer Lösung wird es durch Wasser gefällt. — Diese Unveränderlichkeit des Luteolins in der Wärme, seine Flüchtigkeit, und dass es durch concentrirte Säuren nicht zersetzt wird, charakterisiren diesen Körper besonders. Unsere Kenntnisse desselben sind jedoch noch sehr mangelhaft. Preifser hat es freilich auch untersucht, seine Angaben über die Abscheidung der Farbstoffe sind nicht der Art, dass seine Untersuchungen Vertrauen einflöfsen können. — Nach ihm giebt die Lösung des Luteolins, mit Chromsäure gekocht, goldgelbe Flitter von Luteoleïn, ob dies aber ein eigenthümlicher Körper sey, geht aus seiner Untersuchung nicht hervor. *Fe.*

Lutiren, Lutum, s. Kitte.

Lutter, Läuter, Lauer, *the singlings*, *low wine*, wird das Gemisch von Weingeist mit viel Wasser genannt, welches bei der ersten Destillation von vergohrner Maische aus einfachen Blasen gewonnen wird und meist viel Fuselöl und etwas Essigsäure enthält. Es hat durchschnittlich 20—25 Proc. Alkohol. Um daraus Branntwein darzustellen, muss es nochmal rectificirt werden, was man das Weinen, Wienen oder Klären, *to double*, nennt. Das bei dieser Rectification zuerst übergehende alkoholreichste Product wird Vorlauf, *first short*, das zuletzt übergehende, nicht mehr von probehaltiger Stärke Nachlauf, *répasses*, *faints*, genannt. Letzteres wird bei späteren Rectificationen von Lutter wieder mit in die Blase genommen.

In kleineren Brennereien wird noch jetzt bisweilen aus einfachen Blasen destillirt und Lutter erzeugt; alle gröfseren bedienen sich seit 1817, wo der Pistorius'sche Apparat patentirt wurde, welcher durch einmalige Destillation aus reifer Maische starken Weingeist zu gewinnen gestattet, ganz allgemein dieser oder ähnlicher Vorrichtungen und erzeugen daher keinen Lutter mehr (s. Art. Destillation, Bd. II.). *V.*

Alphabetisches Register

zum

vierten Bande des Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie.

Seite

Jalappenharz 5
Jalappin 8
Jamaicin —
Jamesonit —
James' Pulver 9
Japanholz s. Rothholz.
Japanwachs s. Wachs.
Japansäure —
Jasminöl und -campher 10
Jaspis s. Quarz.
Jatrochemie —
Jatrophaöl s. Crotonöl unter Fette, Bd. III. S. 99.
Jatrophasäure s. Crotonsäure.
Javellische Säure s. Bleichflüssigkeit, Bd. I. S. 862.
Ichthyocholin —
Ichthyocolla, syn. mit Hausenblase.
Ichthyophthalm, syn. mit Apophyllit.
Icicaharz 11
Idiotypie —
Idocras s. Vesuvian.
Idrialin —
Idrialinsalpetersäure 12
Idrialinschwefelsäure —
Idrialit 13
Idryl —
Jeffersonit 14
Jervin —
Igasursäure 15
Ikodekatessaryl, -oxyd, -chlorür s. Dekahexyl, Bd. II. S. 514.
Ilicin —
Illipeöl —
Ilmenit s. Titaneisen.
Ilmenium —
Ilmensäure —
Ilvait s. Lievrit.
Imabenzil, Imabenzoyl, s. Benzil.
Imabibromisatin, Imachlorisatin, Imasatin, Imasatinsäure, Imésatin ff., s. Isatinamide.
Imperatorin 16
Imponderabilien —
Indelibrom s. Isatinamide.

Seite

Inden 16
Indenoxyd, syn. mit Isatin.
Indenoxydul, syn. mit Indigblau.
Indenoxydul-chlorige Säure, syn. mit Chlorisatinsäure.
Indianit 17
Indig s. Indigo.
Indig, schwefelsaurer } s. Indigsolution.
Indig, süfser }
Indigbitter, syn. mit Pikrinsalpetersäure, s. Trinitrophenylsäure unter Phenylsäure.
Indigblau —
Indigblauschwefelsäure, Indigblauunterschwefelsäure, s. Indigoschwefelsäuren.
Indigbraun, s. Indigo.
Indigcarmin, blauer Carmin 22
Indigcomposition s. Indigsolution.
Indiggelb, syn. mit Indigleim, s. Indigo.
Indiggrün 23
Indigharz, syn. mit Indigroth, s. Indigo.
Indigküpe, Blauküpe —
Indigleim s. Indigo.
Indigo, Indig 33
Indigo, reducirter, s. Indigweifs.
Indigoäther, syn. mit nitrosalicylsaurem Aethyloxyd, s. Salicylsäure.
Indigofera Anil 45
Indigogen, syn mit Indigweifs.
Indigosäure, syn. mit Nitrosalicylsäure, s. Salicylsäure.
Indigo-Schwefelsäuren —
Phönicinschwefelsäure —
Phönicinschwefelsaures Kali . . 46
Indigblauschwefelsäure 47
Indigblauschwefelsaure Salze . . 48
Indigblauschwefelsaurer Baryt . 49
» Bleioxyd —
» Kali —
» Kalkerde 50
» Magnesia —
» Natron u. Ammoniak —
Indigblauunterschwefelsäure . . —

Seite
Indigblauunterschwefelsaurer Baryt 51
» Bleioxyd —
» Kalkerde —
Viridinschwefelsäure 52
Purpurinschwefelsäure —
Indigotin, syn. mit Indigweifs.
Indigotinsäure, syn. mit Indigosäure.
Indigprobe s. Indigo.
Indigpurpur, syn. mit Phönicinschwefelsäure, s. Indigoschwefelsäuren.
Indigroth s. Indigo.
Indigsalpetersäure, syn. mit Nitrosalicylsäure, s. Salicylsäure.
Indigsolution, Indigtinctur, schwefelsaurer Indig 53
Indigtinctur s. Indigsolution.
Indigweifs 54
Indikolith s. Turmalin.
Indin 57
Indinsäure 58
Nitrindin —
Chlorindin 59
Bichlorindin —
Bibromindin —
Hydrindin —
Hydrindinsaures Kali . . . 60
Chlorhydrindinsäure . . . —
Bichlorhydrindinsäure . . . 61
Bichlorhydrindinsaures Kali . —
Flavindin —
Flavindinsäure 62
Indinsäure s. Indin.
Induction —
Indylinschwefelsäure, syn. mit Indigblauschwefelsäure.
Inflammable Luft i. e. Wasserstoff.
Infundiren i. e. Aufgiefsen.
Ingwer, Ingber —
Ingwersäure 63
Inkrustirende Substanz s. Holz.
Inosinsäure —
Inosinsaure Salze 64
Inosinsaurer Baryt —
» Kali —
» Kupferoxyd . . . —
» Natron —
» Silberoxyd 65
Inspifsiren i. e. Eindicken.
Inulin —
Jod, Jodine 68
Jod, Bestimmung desselben . . . 72
Jodacetyl s. Acetyljodid (Supplement).
Jodäther, syn. mit Aethyljodür (Supplement).
Jodätherid, syn. mit Formyljodid.
Jodätherin, syn. mit Elayljodür, s. Kohlenwasserstoffe.
Jodätheroid, syn. mit Acetyljodid (Supplement).
Jodal 75
Jodaldehyden, syn. mit Acetyljodid (Supplement).
Jodammoniak —
Jodarsin s. Kakodylchlorür.

Seite
Jodbleistärke 76
Jodbromid, Jodbromür, s. Bromjod, Bd. I. S. 960.
Jodchlorid —
Jodchlorür —
Jodcyan s. Cyanjodid.
Jodide s. Jodmetalle.
Jodige Säure 77
Jodine, syn. mit Jod.
Jodkohlenstoff —
Jodkohlenwasserstoff, syn. mit Formyljodid und Jodätherin.
Jodlösung Lugol's —
Jodmetalle, Jodüre, Jodide . . . —
Jodoform s. Formyljodid (Supplement).
Jodoxyd 78
Jodsäuren 79
Jodsäure —
Jodsaure Salze 81
Jodsaures Ammoniak —
» Baryt 82
» Bleioxyd —
» Cadmiumoxyd . . —
» Ceroxydul —
» Eisenoxyd —
» Eisenoxydul . . . —
» Kali, neutrales . . 83
Zweifach jodsaures Kali . . . —
Dreifach » » . . 84
Basisches » » . . —
Jodsaurer Kalk —
» Kobaltoxydul . . —
» Kupferoxydul . . —
» Lithion 85
» Magnesia —
» Manganoxydul . . —
» Natron —
» Nickeloxyd . . . 86
» Quecksilberoxyd . —
» Quecksilberoxydul —
» Silberoxyd . . . 87
» Strontian —
» Thonerde —
» Uranoxyd —
» Uranoxydul . . . —
Jodsaures Wismuthoxyd . . —
» Yttererde —
» Zinkoxyd —
» Zinnoxydul . . . 88
Unterjodsäure —
Jodunterjodsäure —
Ueberjodsäure 89
Ueberjodsaure Salze 90
Ueberjodsaurer Baryt . . . —
» Bleioxyd . . —
» Eisenoxyd . 91
» Kali —
» Kalkerde . . —
» Natron . . . —
» Silberoxyd . —
Jodschwefel s. Schwefeljodür.
Jodschwefelsäure s. Schwefelbioxyjodid.
Jodselen s. Selenjodür.

Seite
Jodsilber 92
Jodstärke —
Jodstickstoff 94
Jodtinctur 95
Jodüre s. Jodmetalle.
Jodunterjodsäure s. Jodsäuren.
Jodwasserstoffäther s. Aethyljodür (Supplement).
Jodwasserstoffamilen, syn. mit Amyljodür (Supplement).
Jodwasserstoffsäure —
Jodwasserstoffsäure, wässerige . 96
Johannisbrod 97
Johanniskraut —
Johanniskrautroth, Hypericumroth, s. Johanniskraut.
Johannisöl oder Hypericumöl . . —
Johannit s. Uran-Vitriol.
Iolit s. Cordierit.
Ionen s. Anion.
Ipecacuanha, Brechwurzel . . . 98
Iridium 99
Iridium Bestimmung desselben . . 105
Iridiumblausäure s. Iridiumcyanür.
Iridiumchlorid, Zweifach-Chloriridium 106
Iridiumchlorid-Doppelsalze . . . —
Iridiumchlorür, Einfach-Chloriridium 107
Iridiumchlorür-Doppelsalze . . . 108
Iridiumcyanür, Einfach-Cyaniridium —
Iridiumcyanür-Doppelsalze s. Iridiumcyanür.
Iridiumjodid, Zweifach-Jodiridium 109
Iridium-Legirungen —
Iridiummohr s. Iridium.
Iridosmium s. Osmium-Iridium.
Iridiumoxyd 110
» , blaues —
Iridiumoxydul 111
Iridiumoxydulhydrat s. Iridiumoxydul.
Iridiumsalmiak s. Iridiumchlorid-Doppelsalze.
Iridiumsalze —
Iridiumsesquichlorid 112
Iridiumsesquichlorid-Doppelsalze . —
Iridiumsesquichlorür 113
Iridiumsesquioxyd 114
Iridiumsesquioxydhydrat s. Iridiumsesquioxyd.
Iridiumsesquioxydul und -sesquioxydulhydrat 115
Iridium-Sulfuret —
Iridiumtrichlorid 116
Iridiumtrichlorid-Doppelsalze s. Iridiumtrichlorid.
Iridiumtrioxyd 117
Iridiumtrioxydhydrat s. Iridiumtrioxyd.
Iriscamphor, Irin, Irisölstearopten . —
Irit —
Isäthionsäure s. Aetherunterschwefelsäure, Bd. I. S. 137.
Isamid / Isamsäure } s. Isatinamide, S. 128 u. 129. 118

Seite
Isatan s. Isatyd, S. 141.
Isatén 118
Isaténoxyd, syn. mit Isatyd.
Isaténoxydul, syn. mit Indigweifs.
Isaténoxysulfuret, syn. mit Sulfésatyd.
Isaténsäure, syn. mit Isatinsäure.
Isaténschwefelsäure, syn. mit Sulfisatanige Säure.
Isaténsesquioxydul, syn. mit Isatan.
Isatilim / Isatimid } s. Isatinamide, S. 131.
Isatin —
Chlorisatin 121
Bichlorisatin 122
Bromisatin 123
Bibromisatin —
Isatinschwefligsaures Ammoniak 124
Isatinschwefligsaures Kali . —
Chlorisatinschwefligsaures Kali 125
Bichlorisatinschwefligsaures Kali —
Bibromisatinschwefligsaures Kali —
Isatinamide —
Amide aus 1 Aeq. Isatin (Chlorisatin).
Imésatin —
Iméchlorisatin 126
Amide aus 2 Aeq. Isatin (Chlor- u. Bromisatin) oder Isatinsäure 127
Imasatin —
Imachlorisatin —
Imabibromisatin 128
Isamsäure —
Isamsaures Ammoniak . . 129
Isamsaurer Baryt —
Indelibrom —
Bichlorisamsäure s. u. Bichlorisamid.
Isamid —
Chlorisamid 130
Bichlorisamid u. Bichlorisamsäure 131
Amide aus 3 oder 6 Aeq. Isatin —
Isatimid —
Isatilim —
Amisatin 132
Amid aus 4 Aeq. Bibromisatin . —
Bromcarmindin —
Isatinaminsäure, syn. mit Isamsäure, s. Isatinamide.
Isatinsäuren 133
Isatinsäure —
Isatinsaurer Baryt —
Isatinsaures Silberoxyd . . —
Chlorisatinsäure —
Chlorisatinsaurer Baryt . . 134
» Bleioxyd . —
» Kali . . —
» Silberoxyd —
Bichlorisatinsäure —
Bichlorisatinsaurer Baryt . 135

Seite
Bichlorisatinsaurer Kali . . 135
» Kupferoxyd —
» Silberoxyd —
Bibromisatinsäure —
Isatinschweflige Säure s. Isatin, S. 124.
Isatoschweflige Säure, syn. mit Isatinschweflige Säure.
Isatyd —
Chlorisatyd 137
Bichlorisatyd 138
Sulfésatyd 139
Sulfasatyd 140
Isatan 141
Iserin s. Titaneisen.
Isländisches Moos s. Flechte, isländ.
Isolator, Isoliren s. Elektricität, Bd. II. S. 815.
Isolusin —
Isomerie —
Isomeromorphismus 148
Isomethionsäure 149
Isomorphismus —
Isomorphismus, polymerer . . . 170
Isopyr 197
Isopöl, syn. mit Hyssopöl.
Itaconsäure 198
Itaconsaure Salze 199
Itaconsaures Aethyloxyd . . —
» Ammoniak . . 200
» Baryt —
» Bleioxyd . . . —
» Kali —
» Kalk —
» Kupferoxyd . . —
» Magnesia . . —
» Natron . . . 201
» Silberoxyd . . —
» Strontian . . —
Itacolumit —
Ittnerit —
Judenpech s. Asphalt.
Julapium —
Jungfernquecksilber i. e. gediegen Quecksilber.
Junckerit 202
Juniperilen s. Wachholderöl.
Jupiter der Alchemisten i. e. Zinn.
Jurakalk —
Juwelierroth —
Iwarancusawurzel —
Ixolyt s. Harze, fossile. Bd. III. S. 826.

K.

Kaddig- oder Kade-Oel 203
Kadmium —
Kadmium, Bestimmung und Trennung von anderen Metallen . 204
Kadmiumbromür 205
Kadmiumbromür-Ammoniak . . . 206
Kadmiumchlorür —
Ammonium-Kadmiumchlorür —
Kalium-Kadmiumchlorür . . —
Natrium-Kadmiumchlorür . 207
Kadmiumchlorür-Ammoniak . . . 207
Kadmiumcyanür —
Kalium-Kadmiumcyanür . . —
Kadmiumfluorür —
Kadmiumjodür —
Kalium-Kadmiumjodür . . 208
Kadmiumjodür-Ammoniak . . . —
Kadmiumoxyd —
Kadmiumoxydhydrat s. Kadmiumoxyd.
Kadmiumsalze —
Kadmiumsuboxyd 209
Kadmiumsulfocyanür —
Kadmiumsulfuret —
Kältemischungen, Frostmischungen 210
Kämpferid 216
Käseoxyd s. Leucin und Aposepidin.
Käsesäure —
Käsestoff syn. mit Casein.
Kaffeegerbsäure s. Caffeegerbsäure und Caffeesäure.
Kaffein s. Caffein.
Kaisergrün s. Grün, Schweinfurter.
Kakodyl 218
Kakodylbromür 222
» , basisches . . . —
Kakodylchlorid, kakodylsaures . . —
Kakodylchlorür 223
Kakodylchlorür, wasserhaltiges . . 224
» , basisches . . . —
Kakodyl-Kupferchlorür . . 225
Kakodyl-Platinchlorid . . —
Erytrarsin —
Kakodylcyanür 226
Kakodylfluorür 227
Kakodyljodür —
» , basisches 228
Kakodyloxyd —
» , phosphorsaures . . 231
» , schwefelsaures . . —
» , salpetersaures . . . —
» , salpetersaures Silberoxyd- —
» -Quecksilberchlorid . 232
» -Quecksilberbromid . 233
Parakakodyloxyd —
Kakodylsäure 234
Kakodylsaures Quecksilberchlorid 235
Kakodylsaure Salze 236
Kakodylsaures Kakodyloxyd —
» Kali . . . —
» Kupferoxyd —
» Quecksilberoxyd . . 237
» Silberoxyd . . —
Kakodylseleniet —
Kakodylsulfuret 238
Kupfer-Kakodylsulfuret . . 239
Kakodylsulfid —
» -Salze, Sulfokakodylate 240
» -Antimon —
» -Blei —
» -Gold —

	Seite
Lakodylsulfid-Kakodyl	241
» -Kupfer	242
» -Wismuth	—
Kakodylsuperbromid, kakodylsaures	243
Kakodylsuperchlorid und kakodylsaures Kakodylsuperchlorid	—
Kakodylsuperfluorid, kakodylsaures	244
Kakothelin	245
Kakoxen	—
Kalait	246
Kalbsfett s. Fette. Bd. III. S. 111.	
Kali	—
Kali causticum s. Kali.	
Kalialaun s. Alaun	
Kalihydrat s. Kali.	
Kalilauge s. Kali.	
Kalisalpeter s. salpetersaures Kali.	
Kaliseife s. Seife.	
Kalitinctur	255
Kalium	—
Kalium, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Elementen	265
Kaliumamalgam s Kaliumlegirungen.	
Kaliumamid	269
Kaliumbromür	270
Kaliumchlorür	271
Kaliumcyanür	272
Kaliumfluorür	277
Kaliumjodür	278
Kaliumlegirungen	283
Kaliumoxyd, Kaliumoxydhydrat } s. Kali.	
Kaliumsalze	284
Kaliumseleniet	286
Kaliumsuboxyd	287
Kaliumsulfhydrat	—
Kaliumsulfocyanhydrat	288
Kaliumsulfocyanür	—
Kaliumsulfuret	290
Kalium-Bisulfuret	293
» -Trisulfuret	—
» -Quadrisulfuret	294
» -Quintisulfuret	—
Kaliumsuperoxyd	297
Kaliumtelluriet	—
Kaliumwasserstoff	298
Kalizuckersäure, syn. mit Glucinsäure.	
Kalk	—
» , gebrannter. Kalkbrennen	299
» , gelöschter, s. Kalkhydrat.	
» , hydraulischer, s. Cäment.	
Kalkhydrat	303
Kalkmergel s. Mergel.	
Kalkmilch	—
Kalköl	—
Kalkrahm	—
Kalksalpeter s. salpetersaurer Kalk.	
Kalksalze s. Calciumsalze (Suppl.).	
Kalkschwefelleber s. Calciumsulfuret und Hepar.	
Kalkspath	303
Kalkspiefsglanzleber s. Antimonpersulfid-Calcium.	
Kalkstein	304
Kalktuff	307
Kalkwasser	—
Kameeltalg s. Fette. Bd. III. S. 111.	
Kamillenöl	308
» , römisches	—
Kammfett s. Fette. Bd. III. S. 111.	
Kampfer, Kampfersäure, s. Camphor, Camphorsäure.	
Kaneelstein s. Granat.	
Kanonenmetall, Kanonengut, s. Geschützmetall.	
Kaolin	309
Kapelle s. Abtreiben.	
Kapnomor	—
Karat, Karatirung	311
Karlsbader Salz	—
Karbolsäure syn. mit Phenylsäure	
Karmin s. Carmin.	
Karpholit	312
Karphosiderit	—
Karstenit s. Anhydrit.	
Karthäuserpulver s. Antimonkermes.	
Kartoffelfuselöl s. Fuselöl und Amyloxydhydrat (Supplement).	
Katalyse	313
Kathion s. Anion.	
Kathode s. Anode.	
Kattundruckerei s. Druckerei (Suppl.).	
Katzengold, -silber, syn. mit Glimmer.	
Kauharz	314
Kautschuk s. Caoutschuk.	
Kelp	315
Keratin	—
Kermesbeeren	—
Kermes minerale s. Antimonkermes.	
Kermes, oxydfreier, s. Antimonsulfür. Bd. I. S. 438.	
Kerolith s. Cerolith. Bd. II. S. 116.	
Kesselstein s. Pfannenstein.	
Kette, elektrische, s. Elektricität. Bd. II. S. 842.	
Ketyl syn. mit Cetyl.	
Keuper	316
Kienöl s. Holztheer.	
Kienrufs s. Rufs und Kohle.	
Kichererbsensäure	—
Kies	—
Kiesel	—
» , Silicium	—
» , Bestimmung und Trennung von anderen Elementen	318
Kieselbromid s. Bromkiesel. Bd. I. S. 968.	
Kieselchlorid	322
Kieselbichlorosulfid	323
Kieselerde s. Kieselsäure.	
Kieselfeuchtigkeit, i. e. basisch kieselsaures Kali (s. d.).	
Kieselfluorid	324
Kieselfluorid-Ammoniak	326
Kieselfluormetalle	—
Aluminium-Kieselfluorid	327
Ammonium- »	—

Seite

Antimon-Kieselfluorid . . . 327
Baryum- » . . —
Beryllium- » . . —
Blei- » . . —
Calcium- » . . —
Eisen- » . . 328
Kalium- » . . —
Kobalt- » . . 329
Kupfer- » . . —
Lithium- » . . —
Magnesium- » . . —
Mangan- » . . —
Molybdän- » . . —
Natrium- » . . —
Nickel- » . . 330
Quecksilber- » . . —
Silber- » . . —
Strontium » . . —
Uran- » . . —
Vanadium- » . . 331
Yttrium- » . . —
Zink- » . . —
Zinn- » . . —
Zirconium- » . . —
Kieselfluorwasserstoffsäure . . —
Kieselflusssäure syn. mit Kieselfluorwassserstoffsäure.
Kieselguhr s. Kieselsinter.
Kieselmalachit. 333
Kieselmangan s. Mangankiesel.
Kieselmetalle —
Kieselsäure 334
Kieselsaure Salze 338
Kieselsaures Aethyloxyd . . 340
» Ammoniumoxyd 341
» Amyloxyd . . . —
» Baryt 342
» Beryllerde . . —
» Bleioxyd . . . —
» Ceroxydul . . —
» Chromoxyd . . —
» Eisenoxyd . . —
» Eisenoxydul . . 343
» Kali —
» Kalk 345
» Kobaltoxyd . . 346
» Kupferoxyd . . —
» Magnesia . . . —
» Kalk-Magnesia . 347
» Manganoxydul . —
» Natron . . . —
Doppelt-kieselsaures Natron 348
Kieselsaures Nickeloxyd . . —
» Strontian . . . —
» Thonerde . . . —
» Thorerde . . . 350
» Vanadiumoxyd . —
» Yttererde . . . —
» Zinkoxyd . . . —
» Zirconerde . . —
Kieselschiefer —
Kieselseife —
Kieselsinter 351
Kieselspath —

Seite

Kieselsulfid 351
Kieseltuff s. Kieselsinter.
Kieselzinkerz s. Galmei.
Kiesstein syn. mit Gravidin.
Kilbrickenit s. Jamesonit.
Killenit 352
Kindspech s. Meconium.
Kino —
Kinogerbsäure s. Kino.
Kirchberger Grün s. Grün.
Kirschgummi s. Gummi. Bd II. S. 736.
Kirschlorbeeröl 353
Kirschlorbeerwasser 354
Kirwanit 355
Kitte 356
Leimkitte —
Kalkkitte 359
Oelkitte 360
Harzkitte 361
Klären 365
Klapperstein s. Adlerstein.
Klapprosensäure 366
Klapproth's Eisentinctur . . . —
Klaprothium 367
Klauenfett —
Kleber 368
Klebschiefer s. Polirschiefer.
Klebwachs —
Kleesäure syn. mit Oxalsäure.
Kleesalz i. e. saures oxalsaures Kali
Kleister, Kleistersäure, s. Stärke.
Klingstein s. Phonolith.
Knallblei 369
Knallgas oder Knallluft —
Knallgasgebläse s. Löthrohrgebläse.
Knallgold s. Goldoxyd-Ammoniak.
Knallmannit s. Mannit.
Knallplatin s. Platinoxyd-Ammoniak.
Knallpulver 370
Knallquecksilber, Thenard's, s. Quecksilberoxyd - Ammoniak; — Howard's, s. knallsaures Quecksilberoxydul.
Knallsäure —
Knallsaure Salze 374
Knallsaures Kupferoxyd . . —
» Kupferoxyd-Ammoniumoxyd . . —
» Kupferoxyd-Kali —
» Quecksilberoxyd —
» Silberoxyd, neutr. 375
» » saures 376
» »-Ammoniak 377
» »-Baryt . . —
» »-Kali . . —
» »-Kalk . . —
» »-Magnesia . —
» »-Natron . —
» »-Quecksilberoxyd . —
» »-Strontian —
» »-Zinkoxyd —
» Zinkoxyd, neutr. —
» » saures 378

Seite

Knallsilber, Berthollet's, s. Silberoxyd-Ammoniak; — Howard's, s. knallsaures Silberoxyd.
Knallsteine 379
Knallzucker s. Zucker.
Knebelit —
Knistersalz 380
Knoblauchöl —
Knochen 381
Knochen von Thieren . . 385
Kranke Knochen 386
Fossile Knochen 387
Knochenasche 388
Knochenerde 389
Knochenfett —
Knochengallerte s. Leim.
Knochenglas s. Beinglas und Glas.
Knochenkohle s. Beinschwarz.
Knochenmehl —
Knochenöl s. Thieröl.
Knochensäure i. e. Phosphorsäure.
Knoppern —
Knorpel —
Knorpelleim s. Chondrin.
Kobalt 390
» , Bestimmung desselben und Scheidung von anderen Metallen 395
Kobaltarsenikkies 401
Kobaltbeschlag 403
Kobaltblau s. Smalte.
Kobaltblausäure s. Kobaltidcyanwasserstoffsäure.
Kobaltbleierz —
Kobaltblüthe —
Kobaltbromür —
Kobaltchlorid 404
Kobaltchlorür —
Kobaltcyanür 405
Kobalterze 406
Kobaltfluorür —
Kobaltglanz s. Glanzkobalt.
Kobaltglas s. Glas, Bd. III. S. 580, und Smalte.
Kobaltgrün s. Rinman's Grün.
Kobaltidcyan —
Kobaltidcyanammonium . . 407
Kobaltidcyanbaryum . . . —
Kobaltidcyanblei —
Kobaltidcyankalium . . . 408
Kobaltidcyankobalt . . . —
Kobaltidcyankupfer . . . —
Kobaltidcyannatrium . . . 409
Kobaltidcyannickel . . . —
Kobaltidcyansilber —
Kobaltidcyanwasserstoffsäure . . —
Kobaltjodür 410
Kobaltkies —
Kobaltlegirungen 411
Kobaltoxyd 412
Kobaltoxydhydrat s. Kobaltoxyd.
Kobaltoxyd-Oxydul 413
Kobaltoxydul 414
Kobaltoxydulhydrat s. Kobaltoxydul.

Seite

Kobaltsäure s. Kobaltsalze.
Kobaltsalze 416
Kobaltschwärze 418
Kobaltseleniet —
Kobaltsesquichlorür s. Kobaltchlorid.
Kobaltsesquioxyd s. Kobaltoxyd.
Kobaltspeise 419
Kobaltsulfocyanür —
Kobaltsulfuret 420
Kobaltsesquisulfuret . . . —
Kobaltbisulfuret —
Kobaltsuperoxyd s. Kobaltoxyd.
Kobaltultramarin s. Smalte.
Kobaltvitriol 421
Kobellit —
Kochen, Kochpunct, s. Sieden, Siedepunct.
Kochsalz 422
Kochsalzsäure i. e. Chlorwasserstoffsäure.
Kölnisches Wasser 427
Königinnenwasser s. Aqua reginae.
Königsblau s. Smalte.
Königsgelb 428
Königswasser —
Könlit, Könleinit, s. Harze, fossile.
Körnen s. Granuliren.
Körnerlack s. Gummilack.
Kohks, Coaks, s. Brennstoff.
Kohle 431
1) Holzkohle 433
Gewinnung der Schwarzkohle —
Anwendung der Schwarzkohle 446
Gewinnung der Rothkohle . —
Eigenschaften und Anwendung der Rothkohle . . . 447
2) Torfkohle —
Gewinnung der Torfkohle . —
Eigenschaften und Anwendung der Torfkohle . . . 448
3) Braunkohle, Steinkohle, Anthracit und Kohk (Coak) . —
Kohlenacichlorid syn. mit Chlorkohlenoxyd.
Kohlenbenzoesäure 449
Kohlenblende s. Anthracit.
Kohlenbrandsäure 450
Kohlenchlorid { s. Chlorkohlenstoff.
Kohlenchlorür { Bd. II. S. 222 u. Suppl.
Kohlendunst s. Kohlenoxyd.
Kohlengas —
Kohlenmetalle —
Kohlenstoff-Blei —
» -Cerium —
» -Eisen —
» -Iridium . . . 451
» -Kalium —
» -Kupfer —
» -Mangan —
» -Nickel —
» -Palladium . . 452
» -Platin —
» -Silber —
» -Silicium . . . —

Seite

Kohlenstoff-Zink 452
» -Zirkonium . . 453
Kohlenölsäure syn. mit Phenylsäure.
Kohlenoxychlorid syn. mit Chlorkohlenoxyd.
Kohlenoxyd —
Kohlenoxyd-Kalium s. Krokonsäure.
Kohlensäure 456
Kohlensaure Salze 467
Kohlensaures Aethyloxyd . 471
» Ammoniak und Ammoniumoxyd 474
» Amyloxyd . . 479
» Antimonoxyd . —
» Baryt . . . 480
» Beryllerde . . —
» Bleioxyd . . 481
» Ceroxydul . . 482
» Chromoxyd . 483
» Eisenoxyd . . —
» Eisenoxydul . —
» Kadmiumoxyd 485
» Kali —
» Kalk . . . 490
» Kobaltoxydul . 494
» Kupferoxyd . 495
» Kupferoxydul . 496
» Lithion . . . —
» Magnesia . . 497
» Manganoxydul 500
» Methyloxyd . —
» Natron . . . —
» Nickeloxydul . 504
» Palladiumoxydul 505
» Platinoxydul und -Oxyd . . —
» Quecksilberoxyd —
» Quecksilberoxydul —
» Silberoxyd . . 506
» Strontianerde . —
» Thonerde . . —
» Thorerde . . —
» Uransalze . . 507
» Wismuthoxyd . 508
» Yttererde . . —
« Zinkoxyd . . —
» Zinnoxydul und Oxyd . . . 510
» Zirkonerde . —
Kohlensäure, Bestimmung derselben und Trennung von anderen Stoffen 511
Kohlensäuremesser s. Anthrakometer.
Kohlenschwefelsäure syn. mit Schwefelcyanwasserstoffsäure.
Kohlenschwefelwasserstoffsäure . 518
Kohlensesquichlorid s. Chlorkohlenstoff, Bd. II. S. 223 und Suppl.
Kohlenstickstoff s. Kohlenstoff, Verbindungen mit Stickstoff.
Kohlenstickstoffsäure syn. mit Trinitrophenylsäure, s. d. unter Phenylsäure.
Kohlenstoff 519
Verbindungen des Kohlenstoffs 520

Seite

Kohlenstoffmetalle s. Kohlenmetalle.
Kohlensulfid 522
Verwandlungen des Kohlensulfids 528
Kohlensulfidsalze 532
Kohlensulfid-Aethyl . . . 533
» -Aethyloxyd . 534
» -Ammonium . —
» -Amyloxyd . . 535
» -Baryum . . . —
» -Calcium . . —
» -Eisen . . . 536
» -Kalium . . . —
» -Lithium . . . —
» -Magnesium . —
» -Mangan . . 537
» -Methyl . . . —
» -Methyloxyd . —
» -Natrium . . 538
» -Strontium . . —
» -Wasserstoff . —
Kohlensuperchlorid } s. Chlorkohlenstoff.
Kohlensuperchlorür } Bd. II. S. 223 u. Suppl.
Kohlensuperchlorürdithionsäure, syn. mit Trichlormethyldithionsäure, s. d. unter Methyldithionsäure.
Kohlensuperchlorür-Oxalsäure, syn. mit Trichloracetylsäure, s. d. Supplement S. 20.
Kohlensuperchlorid-Schweflige Säure, syn. mit schwefligsaures Kohlensuperchlorid, s. d. unter Chlorkohlenstoffe (Supplement).
Kohlentiegel s. Tiegel.
Kohlenwasserstoff, leichter — i. e. Grubengas; schwerer — i. e. ölbildendes Gas; doppelt — i. e. Benzol, und ölbildendes Gas.
Kohlenwasserstoffe 540
Oelbildendes Gas Syn.: Vinylwasserstoff 545
Vinylchlorür 552
Vinylchlorür-Chlorwasserstoff 553
Vinyloxyd-Chlorwasserstoff . 558
Vinylbromür —
Vinylbromür-Bromwasserstoff 559
Vinyljodür 560
Vinyljodür-Jodwasserstoff . . 561
Substitutionsproducte der Vinylverbindungen 562
Chlorvinylchlorür 563
Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff —
Bromvinylbromür-Bromwasserstoff 565
Chlorvinylbromür-Chlorwasserstoff —
Bichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff 566
Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff 567
Propylen. Syn.: Metaceten . . 568
Allylbromür-Bromwasserstoff 569
Allylbromür 570

Seite

Valylen. Syn.: Ditetryl, Butyren, Butylen 570
Chlorditetryl 571
Amylen. Syn.: Valeren . . . 572
Ceten 573
Ceroten und Melen —
Kohlige Säure syn. mit Oxalsäure.
Kokkelskörner —
Kokkelstearin s. Kokkelstearinsäure.
Kokkelstearinsäure 574
Kokkelstearinsaures Aethyloxyd 575
» Natron . 576
» Silberoxyd —
Kokkinonsäure s. Euxanthinsäure. Bd. II. S. 1080.
Kokkolin s. Picrotoxin.
Kokkolith —
Kolben —
Kollyrit 578
Komensäure 579
Brenzkomensäure —
Brenzkomensaures Bleioxyd . 580
» Eisenoxyd —
» Kalk . . . —
» Kupferoxyd —
» Silberoxyd —
Parakomensäure 581
Komensaure Salze —
Komensaures Ammoniak . —
» Bleioxyd . . 582
» Eisenoxyd . . —
» Kali —
» Kupferoxyd . —
» Silberoxyd . . —
Koniortin 583
Konit —
Kork —
Korkbohren 584
Korkharz (Korkwachs, Cerin) s. d. Art. Cerin.
Korksäure 585
Korksaure Salze 587
Korksaures Aethyloxyd . . . —
» Ammoniak . . . 588
» Baryt —
» Bleioxyd —
» Kali —
» Kalk —
» Magnesia —
» Manganoxydul . —
» Methyloxyd . . . —
» Natron —
» Thonerde —
Korkstoff 589
Korkwachs s. Cerin.
Kornöl —
Korund s. Corund.
Koseïn —
Krähenaugen 590
Krätze —
Kramersäure —
Krapp 591
Alizarin 593
Purpurin 598

Seite

Rubiacin 603
Rubiacinsäure 605
Xanthin 606
Alphaharz 608
Betaharz —
Krapp, Prüfung desselben. . . . 612
Krappbraun s. Krapp, S. 608.
Krappgelb s. Krapp, S. 606.
Krapplack 614
Krapporange, syn. mit Rubiacin, s. Krapp, S. 603.
Krapppurpur, syn. mit Purpurin, s. Krapp, S. 598.
Krapproth, syn. mit Alizarin, s. Krapp, S. 593.
Krappsäure —
Krausemünzöl —
Kreatin —
Kreatinin 617
Kreatininsalze 618
Salzsaures Kreatinin . . . —
Kreatinin-Platinchlorid . . —
Kreatinin-Chlorzink . . . —
Kreide —
Kreideformation 619
Kreidesäure i. e. Kohlensäure.
Kreispolarisation s. Circularpolarisation.
KremserWeifs s. Bleiweifs. Bd. I. S. 839.
Kreosot 620
Kreosotsäure s. Kreosot, S. 622.
Kressensamenöl 623
Kreuzbeeren 624
Kreuzstein s. Harmotom.
Kripin 625
Krokonsäure —
Krokonsaure Salze 626
Krokonsaures Aluminiumoxyd —
» Ammoniak . . 627
» Antimonoxyd . —
» Baryt —
» Beryllerde . . —
» Bleioxyd . . —
» Ceroxydul . . —
» Eisenoxydul . —
» Kadmiumoxyd. —
» Kali —
» Kalk —
» Kobaltoxyd . —
» Kupferoxyd . —
» Lithion . . . 628
» Magnesia . . —
» Manganoxydul —
» Natron . . . —
» Nickeloxyd . —
» Quecksilberoxydul —
» Silberoxyd . . —
» Strontian . . —
» Uranoxyd . . —
» Wismuthoxyd . —
» Zinkoxyd . . —
» Zinnoxydul. . —
» Zirkonerde. . —
Krokydolith —
Kropfschwamm 630

Seite
Krummholzöl 630
Kryolith 631
Kryometer 632
Kryophor s. Chryophor. Bd. II. S. 285.
Krystall —
Krystallin I. 633
Krystallin II., syn. mit Anilin, s. d. Suppl., S. 236.
Krystallographie 634
Reguläres System 639
Quadratisches System 651
Hexagonales System 658
Rhombisches System 665
Monoklinometrisches System . . 674
Triklinometrisches System . . . 682
Krystallwasser s. Wasser.
Kümmelöl, gemeines 686
» römisches 688
» fettes —
Küpe s. Indigküpe.
Kürbiskernöl —
Kugellack —
Kuhsäure i. e. Caprinsäure.
Kumarsäure s. Coumarinsäure, Suppl.
Kumis, syn. Kumysz, s. Arsa, Bd. I. S. 493.
Kundahöl syn. mit Carapaöl.
Kupelliren s. Abtreiben.
Kupfer 689
Kupfer, Bestimmung und Trennung von anderen Metallen . . . 691
Kupfer, Gewinnung 695
I. Gewinnung des Kupfers durch den Schachtofenprocess . . 697
II. Gewinnung des Kupfers durch den Flammofenprocess . . 703
III Gewinnung des Cementkupfers 710
Kupferäther 711
Kupferalaun —
Kupferamalgam s. Amalgam, Suppl.
Kupferantimonglanz —
Kupferasche 712
Kupferbaum —
Kupferblau —
Kupferblausäure —
Kupferblüthe 713
Kupferblumen —
Kupferbromid —
Basisches Kupferbromid . . 714
Kupferbromid-Ammoniak . —
Kupferbromür —
Kupferchlorid —
Basisches Kupferchlorid . · 715
Zweifach basisches Kupferchlorid —
Kupferchlorid-Ammoniak . 716
Ammonium-Kupferchlorid . —
Kalium-Kupferchlorid . . . 717
Kupferchlorür —
Kalium-Kupferchlorür . . 718
Natrium-Kupferchlorür . . —
Kupfercyanid —
Kupfercyanür —
Kupfercyanür-Doppelsalze . . . —
Ammonium-Kupfercyanür . —
Barium-Kupfercyanür . . 719
Kadmium-Kupfercyanür . . —
Kalium-Kupfercyanür . . —
Kupfercyanür-Kupfercyanid 720
Mangan-Kupfercyanür . . —
Natrium-Kupfercyanür . . —
Kupfererze —
Kupferfluorid 721
Basisches Kupferfluorid . . —
Kalium-Kupferfluorid . . —
Kupferfluorür —
Kupfergeist 722
Kupferglanz —
Kupferglimmer —
Kupfergrün 723
Kupferhammerschlag —
Kupferhydrür s. Kupferwasserstoff.
Kupferindig —
Kupferjodid —
Kupferjodid-Ammoniak . . 724
Kupferjodür —
Kupferjodür-Ammoniak . . 725
Kupferkies —
Kupferlasur —
Kupferlegirungen 726
Kupfermalachit s. Malachit.
Kupfernickel 728
Kupferoxyd —
Kupferoxyd-Ammoniak 729
Kupferoxydhydrat 730
Kupferoxydsalze 731
Kupferoxydul 733
Kupferoxydul-Ammoniak 734
Kupferoxydulhydrat —
Kupferoxydulsalze —
Kupferoxysulfuret 735
Kupferpecherz —
Kupferrauch —
Kupferrost 736
Kupfersäure —
Kupfersalmiak s. Kupferchlorid.
Kupferschaum —
Kupferschiefer 737
Kupferseife —
Kupferseleniet —
Kupfersesquioxyd s. Kupfersäure.
Kupfersmaragd s. Dioptas.
Kupferspiritus s. Essigsäure.
Kupferstein 738
Kupferstickstoff —
Kupfersulfocyanid 739
Kupfersulfocyanid-Ammoniak . . —
Kupfersulfocyanür 740
Kupfersulfurete —
Kupfersubsulfuret, Halbschwefelkupfer —
Kupfersulfuret, Einfachschwefelkupfer 742 —
Kupfersuperoxyd 743
Kupfertinctur, flüchtige —
Kupfervitriol —
Kupferwasser —
Kupferwasserstoff —
Kupferwismutherz —

Seite
Kupferziegelerz, Ziegelerz, s. Kupferpecherz.
Kupolöfen 744
Kuteragummi (Kutiragummi, Kuticagummi), syn. mit Bassora Gummi, s. d. und Art. Gummi.
Kyanäthin —
Salpetersaures Kyanäthin . —
Kyanäthin-Platinchlorid . . 745
Kyanisiren —
Kyanol, syn. mit Anilin (s. d. Suppl.).
Kyesthein, syn. mit Gravidin (s. d.).

L.

Labarraque'sches Wasser s. Bleichflüssigkeit, Bd. I. S. 862.
Labrador 746
Lac sulfuris s. Schwefelmilch.
Lac Terrae, syn. mit Magnesia alba, s. Magnesia, basisch kohlensaure.
Lack 747
Lack-dye 748
Lackfarben 749
Lackharz 752
Lack-lack —
Lackmus —
Lackmuspapier, Lackmustinctur s. Lackmus.
Lackroth s. Lack-dye.
Lacksäure, Lackstoff s. Gummilack. Bd. III. S. 742 u. 743.
Lacsatin 757
Lactamid —
Lactaminsäure 758
Lactid —
Lactometer, Lactoscop, s. Galactometer.
Lacton 759
Lactucarium 760
Lactucasäure 761
Lactucerin, syn. mit Lactucon (s. d.).
Lactucin 762
Lactucon —
Ladanum 763
Ladungssäure s. Galvanismus. Bd. III. S. 273.
Lager —
Lakritzen 764
Lamasgift 765
Lampen, chemische —
Lampenofen s. Lampen.
Lampenrufs s. Rufs.
Lampensäure s. Aldehydsäure. Bd. I. S. 188.
Lana philosophica 770
Lançonharz —
Lantanursäure —
Lanthan 772
Lanthan, Bestimmung und Trennung desselben vom Cerium und Didym —
Lanthanbromür 773
Lanthanchlorür —
Seite
Lanthanoxyd 773
Lanthansalze 774
Lanthansulfuret —
Lapathin —
Lapis causticus (Aetzstein) i. e. Kali, S. 248.
Lapis divinus s. Augenstein.
Lapis infernalis (Höllenstein) i. e. salpetersaures Silberoxyd.
Laricin 775
Lasionit s. Wawellit.
Lasurerz, syn. mit Kupferlasur.
Lasurspath —
Lasurstein s. Lasurspath.
Lauge —
Lauge, javellische, s. Bleichflüssigkeit. Bd. I. S. 862.
Laugensalz 776
Laumontit —
Laurin —
Laurineencampher s. Camphor (Suppl.).
Laurinsäure s. Laurostearinsäure.
Laurostearin 777
Laurostearinsäure 778
Laurostearinsaure Salze 779
Laurostearinsaures Aethyloxyd
» Baryt . . —
» Natron . . —
» Silberoxyd —
Lava 780
Lavendelcampher s. Lavendelöl.
Lavendelöl 783
Lavetzstein, syn. mit Topfstein, s. Talk.
Lazulith 784
Lebensbaumöl s. Thujaöl.
Lebenselixir s. Elixir. Bd. II. S. 881.
Lebensluft i. e. Sauerstoff.
Lebensmercur, syn. mit Algarothpulver.
Leberblende 785
Lebererz —
Leberkies —
Leberopal, syn. mit Menilith, s. Opal.
Leberspath —
Leberthran —
Lecanorin s. Lecanorsäure.
Lecanorsäure 788
Lecanorsaure Salze 790
Lecanorsaures Aethyloxyd . —
» Bleioxyd . . 791
» Kalk —
» Kupferoxyd . 792
» Methyloxyd . —
» Silberoxyd . . —
Leder —
I. Lohgaares Leder 794
II. Alaun- oder weifs-gaares Leder 805
III. Das sämischgaare oder Wasch-Leder 807
IV. Pergament 808
Ledumcampher 810
Legalsäure —
Legirung 811

Seite
Legumin s. Casein und Blutbilder (Suppl.).
Lehm 818
Leichenfett s. Fettwachs.
Leidenfrost's Versuch —
Leim 822
Verbindungen des Leims . 824
Gerbsaurer Leim —
Chlorigsaurer Leim . . . 825
Verwandlungen des Leims . 826
Leimsiederei 828
Leimsüfs, Leimzucker, syn. mit Glycocoll. Bd. III. S. 639.
Leindotteröl 829
Leinöl —
Leinölfirniss s. Firniss. Bd. III. S. 124.
Leinölsäure 831
Leinölsaures Bleioxyd . . . —
Leinsamenschleim 832
Leiocom s. Dextrin.
Leithner's Blau 833
Lemnische Erde, syn. mit Bol.
Leonhardit —
Lepidin 834
Lepidokrokit s. Nadeleisenerz.
Lepidolith —
Lepidomelan —
Letten s. Lehm.
Leucensulfid s. Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure, Verwandlungen derselben.
Leuchtenbergit 835
Leuchtgas s. Gasbeleuchtung und Kohlenwasserstoffe.
Leuchtsteine —
Leucin 836
Leucin-Verbindungen 837
Leucin-Bleioxyd —
Salzsaures Leucin 838
Salpetersaures Leucin . . . —
Leucin-salpetersaure Salze . —
Leucin-salpetersaurer Kalk . —
Leucin-salpetersaure Magnesia —
Verwandlungen des Leucins . . —
Leucinsäure s. Leucin, Verwandlungen desselben.
Leucinsalpetersäure s. Leucin, Verbindungen.
Leucit 839
Leucoharmin syn. mit Harmin.
Leucol, syn. mit Leucolin (s. d.).
Leucolin 840
Schwefelsaures Leucolin . . 842
Oxalsaures Leucolin . . . —
Salpetersaures Leucolin . . —
Chlorwasserstoffsaures Leucolin —
Leucolin-Platinchlorid . . —
Leucolin-Quecksilberchlorid —
Leucophan 844
Leucotursäure —
Leukorcein s. Orcein.
[illegible]vyn 845

Seite
Leydener Flasche s. Electrische Flasche.
Lias 846
Liaskalk, Kalkstein der Liasformation.
Libav's rauchender Geist, i. e. Zinnchlorid.
Libethenit —
Lichenin, Lichenstärke, syn. mit Flechtenstärke (s. d.).
Lichensäure syn. mit Fumarsäure.
Lichesterinsäure —
Lichesterinsaure Salze 847
Lichesterinsaures Ammoniak —
» Baryt . . —
» Bleioxyd . —
» Kali . . . —
» Natron . . 848
» Silberoxyd —
Licht —
Lichtbilder 895
Das Reinigen und Poliren der Platten 897
Darstellung der empfindlichen Schicht 898
Die Einwirkung des Lichtes . 900
Hervorrufen der Bilder durch Quecksilberdampf 903
Die Entfernung der noch vorhandenen, für das Licht empfindlichen Schicht . . . —
Das Vergolden —
Lichtbilder auf Papier 904
Literatur 917
I. Daguerréotypien.
1. Allgemeines . . . —
2. Beschleunigungsmittel —
3. Vergoldung 918
4. Bemalen —
5. Vervielfältigung . . —
6. Verschiedenes . . . —
II. Lichtbilder auf Papier.
1. Allgemeine Anleitungen 919
2. Abänderung einzelner Agentien —
3. Wesentlich verschiedene photographische Substanzen —
III. Lichtbilder auf Glas u. s. w. —
IV. Apparate —
V. Physikalische Anwendungen u. dergl. 920
Lichtsauger, Lichtmagnete, s. Leuchtsteine.
Lichtträger i. e. Phosphor.
Lichulminsäure s. Flechtenbitter.
Liebigit —
Lievrit —
Lignin 921
Lignon s. Xylit.
Ligustrin —
Lilacin 922
Limacin —
Limatura 923
Limettenöl —
Limonin —

Seite

Limonit syn. mit Raseneisenstein.
Lindenblüthenöl 924
Liniment —
Linin —
Linsenerz s. Bohnerz.
Linsenkupfer 925
Lipinsäure 926
Lipyl 927
Lipyloxyd —
Liriodendrin —
Liter 928
Lithargyrum s. Bleiglätte.
Lithensäure, syn. mit Harnsäure.
Lithion —
Lithion, Bestimmung und Trennung von andern Körpern 929
Lithionfluorür 930
Lithionglimmer —
Lithionsalze —
Lithium 931
Lithiumchlorür —
Lithiumjodür 932
Lithiumoxyd s. Lithion.
Lithiumsulfhydrat —
Lithiumsulfuret —
Lithofellinsäure —
Litmussäure 935
Litmylinsäure, syn. mit Erythrolitmin, s. d. unter Lackmus, S. 755.
Lizarinsäure, syn. mit Alizarin. s. d. Suppl. und Krapp, Bd. IV. S. 593.
Lobeliin —
Löffelkrautkampher —
Löffelkrautöl —
Lösen s. Auflösen.
Löthen 936
Löthrohr, Löthrohrblasen . . . 940
I. Die Löthrohrflamme 942
II. Die zu Löthrohrproben erforderlichen Gegenstände . . . 943
A. Das Löthrohr etc. . . —
B. Die Löthrohrlampe . . 944
C. Unterlage und Befestigungsmittel für den zu erhitzenden Körper . . 945
1) Holzkohle . . . —
2) Platindraht . . . —
3) Platinblech . . . —
4) Ein Platinlöffel etc. 946
5) Eine Zange mit Platinspitzen . . . —
6) Glasröhren . . . —
7) Glaskölbchen . . —
D. Die Löthrohr-Reagentien —
1) Soda —
2) Borax —
3) Phosphorsalz . . 947
E. Einige andere zu Löthrohr-Versuchen erforderliche Gegenstände —
III. Die qualitative Löthrohrprobe 948
1) Prüfung im Glaskolben —

Seite

2) Prüfung in der offenen Glasröhre . 948
3) Prüfung auf Kohle —
a) Selen . . . 949
b) Tellur . . . —
c) Arsen . . . —
d) Antimon . . —
e) Wismuth . . 950
f) Blei —
g) Kadmium . . —
h) Zink —
i) Zinn 951
k) Molybdän (in Pulverform) . —
l) Silber —
m) Schwefel-, Chlor-, Brom- und Jod-Metalle . . . —
4) Prüfung in der Platinzange 953
a) Gelb —
b) Violett . . . —
c) Roth 954
α) Lithion . . —
β) Strontian . 955
γ) Kalk . . . 955
d) Grün —
α) Baryt . . —
β) Molybdänsäure —
γ) Kupferoxyd. 956
δ) Tellurige Säure —
ε) Phosphorsäure —
ζ) Borsäure . 957
e) Blau —
α) Arsen . . —
β) Antimon . . —
γ) Blei . . . —
δ) Selen . . . 958
ε) Chlorkupfer —
ζ) Bromkupfer —
5) Prüfung in der Borax-Perle —
6) Prüfung in der Phosphorsalz-Perle . —
7) Prüfung mit Soda 967
8) Anstellung einiger Versuche, welche die Nachweisung gewisser einzelner Stoffe zum Zwecke haben 968
IV. Die quantitative Löthrohrprobe 973
Löthrohrgebläse —
Löthrohrgebläse der ersten Art —
Löthrohrgebläse der zweiten Art 975
Löthrohrgebläse der dritten Art —
Löthrohrgebläse der vierten Art 976
1) Gemenge von Wasserstoff und atmosphärischer Luft —
2) Gemenge von Terpenthinöldampf und atmosphärischer Luft . 977

Seite
3) Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff . 978
4) Verschiedene andere Gemenge 984
Löwenzahnbitter s. Taraxacin.
Lohe 985
Lophin 986
Schwefelsaures Lophin . . —
Salpetersaures Lophin . . 987
Chlorwasserstoffsaures Lophin —
Lophin-Platinchlorid . . . —
Lorbeercampher s. Laurin und auch Laurineencampher im Art. Campher, Suppl., da dieser Name für beide Stoffe gebraucht wird.
Lorbeeröl, ätherisches —
» fettes 988
Lorbeertalgsäure, syn. m. Laurostearinsäure.
Lorbeerterpenthinöl und Lorbeerterpenthinölhydrat s. Lorbeeröl, ätherisches.
Loth s. Löthen und Gewichte.
Luchonin —
Luft, atmosphärische, s. Atmosphäre.
» brennbare, i. e. Wasserstoff.

Seite
Luft, dephlogistisirte, i. e. Sauerstoff.
» fixe, i. e. Kohlensäure.
» hepatische, i. e. Schwefelwasserstoff.
» inflammable, i. e. Wasserstoff.
» mephitische, veralteter Name theils für Stickstoff, theils für Kohlensäure.
» phlogistisirte, i. e. Stickstoff.
Luftelektricität 989
Luftgütemesser s. Eudiometer.
Luftmörtel s. Mörtel.
Luftpumpe 991
Luftsäure i. e. Kohlensäure.
Luftthermometer s. Thermometer.
Luftzünder s. Pyrophor.
Lumen philosophicum 999
Luna —
Lupinin —
Lupulin, Lupulit, s. Hopfenbitter.
Lupus metallorum —
Lustgas i. e. Stickoxydulgas (s. d.).
Luteogallussäure —
Luteolin —
Lutiren, Lutum, s. Kitte.
Lutter 1000

Verzeichniss der Herren Verfasser

der

Artikel im vierten Bande des Handwörterbuchs der Chemie.

Dr. Bödeker in Bonn	bezeichnet:	*Bd.*
Professor Dr. Buff in Giefsen	»	*B.*
Professor Dr. Fehling in Stuttgart	»	*Fe.*
Professor Dr. Frerichs in Göttingen	»	*F.*
Professor Dr. A. W. Hofmann in London	»	*H.*
Dr. H. Kolbe in Braunschweig	»	*H. K.*
Professor Dr. Kopp in Giefsen	»	*Kp.*
Dr. Limpricht in Göttingen	»	*Lp.*
Professor Dr. Th. Scheerer in Freiberg	»	*Th. S.*
Professor Dr. Schnedermann in Chemnitz	»	*Schn.*
Dr. Staedeler in Göttingen	»	*Str.*
Dr. Strecker in Giefsen	»	*Stkr.*
Professor Dr. Varrentrapp in Braunschweig	»	*V.*
Apotheker Weppen in Markoldendorf	»	*Wp.*
Hofrath Dr. Wöhler in Göttingen	»	*Wr.*
Professor Dr. Zamminer in Giefsen	»	*Z.*

0 1. Aug. 2001

Buchbinderei
H. Pantele
85376 Massenhausen
Tel.: 08165 · 80121

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Liebig, Justus von, 1803-1873 / Kolbe, Hermann / Liebig, Justus <<von>>,

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie

Bd.: 4

Braunschweig 1849

Chem. 210 h-4
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073218-7